

Interpretation von Mössbauer-
und Ferninfrarot-Messungen
am Fe^{2+} -Ion in Tutton-Salzen
mit Hilfe eines Ligandenfeldmodells

von

Reiner Doerfler

aus

Nürnberg

*Diss.
Erlangen
1985*

1985 № 178



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

11. Februar 1985

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatte:

Prof. Dr. G. Ritter

Zweitberichterstatte:

Prof. Dr. R. Helbig

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	7
1. Experimente	10
1.1 Kristallstruktur und Koordinatensysteme	10
1.2 Mössbauerexperimente	11
1.3 FIR Fouriertransform-Spektren	12
1.4 FIR ESR-Experimente	21
2. Hyperfeinwechselwirkung an high-spin $^{57}\text{Fe}^{2+}$	27
2.1 Effektive Hyperfeinfelder	27
2.2 Die Quelle	28
2.3 Der Absorber	29
2.4 Das Mössbauerspektrum	32
2.5 Auswertung der Spektren	35
2.6 Ergebnis für das $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$	37
2.7 Eindeutigkeit von $\vec{H}_{\text{eff}}$	39
3. Das Ligandenfeldmodell	42
3.1 Der elektronische Hamiltonian	43
3.2 Die Hyperfeinwechselwirkung	45
3.3 Berechnung der theoretischen Werte für die Meßgrößen	47
3.4 Startwerte für die Parameter	48
3.5 Das Fitergebnis	50
3.6 Vergleich mit den Meßwerten	52
4. Das $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{K}_2(\text{SO}_4)_2$ und seine Relaxationsspektren	60
4.1 Die Hyperfeinfelder	64
4.2 Das Ligandenfeld	64
4.3 Die Relaxationsspektren	67
Schlußbemerkungen	71
Literaturverzeichnis	75

Abstract

Es wurde ein Ligandenfeldmodell zur Beschreibung des elektronischen Grundzustands eines high-spin Fe^{2+} -Ions an der Modells substanz $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ (kurz FeAS) erfolgreich getestet. Es kann eine Vielzahl von Messungen meist im Rahmen ihres experimentellen Fehlers erklären. Dazu gehören über 30 Einkristall-Mössbauerspektren bei 4.2 K und Feldern von 0 bis 5 T und Messungen der spezifischen Wärme und Einkristall-Suszeptibilitäten bei tiefen Temperaturen. Im Gegensatz zur Beschreibung mit Hilfe eines Spinhamiltonian-Modells in der Diplomarbeit des Verfassers können jetzt auch die Temperaturabhängigkeit von ΔE_Q und die Ferninfrarot-Spektren zufriedenstellend erklärt werden.

Wie bei der Spinhamiltonian-Betrachtung ergibt sich eine sehr niedrigere Symmetrie des Ligandenfeldes am Fe^{2+} -Ion und die Elektronendichteverteilung des Grundzustands hat die Form einer abgeplatteten Zigarre die zwischen die Liganden zeigt. Dagegen sagt das Ligandenfeldmodell nur noch eine mit 487 l/cm etwa halb so große Aufspaltung des T_{2g} -Niveaus voraus. Die Parameter λ , h_L und h_C werden weniger und gleichmäßiger reduziert.

Als besonders informationsreich haben sich die Mössbauer-Spektren erwiesen, bei denen eine $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ -Quelle teilweise polarisiert wurde ($H_S \approx 1\text{T}$). Diese Spektren wurden unter Berücksichtigung von Polarisations- und Dickeneffekten exakt berechnet.

Mössbauer-Spektren bei 4.2 K und in Feldern von 1.5 bis 5 T der zum FeAS isomorphen Verbindung $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{K}_2(\text{SO}_4)_2$ (kurz FeKS) zeigen stark verbreiterte Linien und die etwa 3-fache magnetische Aufspaltung wie das FeAS. Die Ursache der Linienverbreiterung ist die Zeitabhängigkeit der Hyperfeinwechselwirkung. Trotzdem kann das FeKS mit dem für das FeAS bewährten Ligandenfeld-Modell näherungsweise beschrieben werden. Dazu müssen die Parameter um etwa 10 % geändert werden. Davon sind insbesondere auch die "Kovalenzparameter" λ , h_L und h_C betroffen, so daß für das FeKS der "gemeinsame Datensatz" für Eisen-II-hexaquo-Komplexe /DoerLeu/ nicht angewendet werden kann.

Einleitung

Die vorliegende Arbeit ist ein Beitrag zu einem Forschungsvorhaben, bei dem ein Formalismus entwickelt werden soll, der eine Interpretation von magnetisch gestörten Mössbauerspektren des Fe^{2+} -Ions im high-spin Zustand der Hülle ermöglicht. Dabei wird die Brauchbarkeit von Ligandenfeldmodellen zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften und der Hyperfeinwechselwirkung des Fe^{2+} -Ions getestet.

Für eine Modellsubstanz wird in dieser Arbeit ein Ligandenfeldmodell, das sich bereits zur Interpretation von Pulver-Mössbauerspektren anderer Substanzen bewährt hat, überarbeitet und für Einkristall-Mössbauerspektren erweitert. Das Modell enthält 8 anzupassende Parameter. Diese Anzahl ist für ein Ligandenfeldmodell für high-spin Fe^{2+} (^5D -Grundzustand) relativ gering. Andererseits stellt die Behandlung eines 8-dimensionalen Parameterraumes ein ernst zu nehmendes Problem dar. Daher werden gezielte Methoden zum Auffinden des richtigen Parametersatzes und Überlegungen zu dessen Eindeutigkeit besondere Beachtung finden.

Wegen der großen Zahl der Parameter ist das Ligandenfeldmodell der Kritik ausgesetzt, nicht sehr aussagekräftig zu sein. Diese Arbeit soll sich jedoch nicht darauf beschränken, irgend einen Satz von Ligandenfeldparametern zu finden, der die Mössbauerspektren erklärt. Um den Anspruch erheben zu können, daß das Modell eine umfassende Beschreibung des elektronischen Grundzustands des Fe^{2+} -Ions bietet, sollen nicht nur die außerordentlich informationsreichen Einkristall-Mössbauerspektren (mit und ohne äußerem Magnetfeld), sondern auch die Röntgen-Strukturanalyse, die Messungen der spezifischen Wärme, der magnetischen Suszeptibilität von Einkristallen, die Experimente zur inelastischen Neutronenstreuung, Ferninfrarot Fouriertransform-Spektren und Ferninfrarot ESR-Spektren von Einkristallen zur Aus-

wertung herangezogen werden (Ferninfrarot = FIR). Eine solche simultane Analyse aller verfügbarer Daten für eine Eisen-II-Verbindung ist in der Literatur immer wieder gefordert /Ingalls/RajChap/, aber bislang nicht verwirklicht worden.

Als Modellsubstanz wurde das Tutton-Salz FeAS ausgewählt. Es ist eine der stabilsten anorganischen Eisen-II-Verbindungen und erlaubt eine einfache Zucht von Einkristallen in cm-Dimensionen. Das FeAS ist eine experimentell sehr intensiv untersuchte Verbindung. So liegen bereits eingehende Mössbauer(/DoerDip/ und Zitate darin), thermische /HillSmi/, magnetische /OhtsuAK/, Neutronenstreuungs-/SvarOtn/ und kristallographische /MontCha/ Untersuchungen vor. Sie werden in dieser Arbeit durch einige weitere Mössbauerspektren und Experimente in einem FIR-Fourier-transform-Spektrometer und in einer FIR ESR-Apparatur mit einem mit Infrarotstrahlung gepumpten FIR-Laser vervollständigt. Damit ist das FeAS neben dem Eisenfluosilikat die, bezüglich ihres elektronischen Grundzustands, am besten untersuchte high-spin Eisen-II-Verbindung.

Ein Teil der Mössbauerspektren werden in einer Anordnung gemessen, bei der sich die konventionelle $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ -Quelle im Streufeld (ca. 1 T) der Spule befindet, die das Magnetfeld am Absorber erzeugt. Dadurch wird die γ -Strahlung teilweise polarisiert. Diese Anordnung bietet nicht nur durch den geringen Abstand Quelle-Absorber den Vorteil hoher Zählraten, sondern man erhält auch mehr Information über den Absorber. Bei Messungen mit unpolarisiertem γ -Strahl kann man nicht entscheiden, in welchem Oktanten des EFG-Tensors das effektive Magnetfeld am Kernort steht. Mit einem Mössbauerspektrum, das in obiger Anordnung gemessen wurde, kann man festlegen, welche von den 8 Möglichkeiten die richtige ist. Es werden Formeln ausgearbeitet, die es erlauben, Mössbauerspektren für den allgemeinen Fall einer teilweisen polarisierten Quelle und eines teilweisen polarisierten Absorbers endlicher Dicke zu berechnen (Kap. 2).

Die Auswertung der Mössbauerspektren erfolgt in 2 Schritten. Im ersten werden die effektiven Hyperfeinfelder bestimmt (EFG und $\vec{H}_{\text{eff}}$), die die Mössbauerspektren erzeugen (Kap. 2). Im zweiten Schritt werden diese eff. Hyperfeinfelder zusammen mit den anderen Meßdaten mit Hilfe des Ligandenfeldmodells interpretiert (Kap. 3). Diese Separation von Hüllen- und Kernhamiltonian ist möglich, weil die Hyperfeinwechselwirkung beim FeAS klein gegen die Aufspaltung der elektronischen Zustände ist. Außerdem ist der Grenzfall schneller Relaxation selbst bei 4.2K erfüllt. Beide Eigenschaften sind für high-spin Fe^{2+} -Verbindungen typisch.

Bei schneller Relaxation weisen die Mössbauerspektren, bis auf Dickeneffekte, schmale Linien mit natürlicher Linienbreite auf. Die in dieser Arbeit erstmalig gemessenen Mössbauerspektren von Einkristallen im Magnetfeld des zum FeAS isomorphen FeKS zeigen bei 4.2 K kräftige Linienverbreiterungen bis zu 0.5 mm/s. Dies ist ein Hinweis auf eine relativ langsame Relaxation, deren Raten im Bereich der Larmorfrequenz des Kernspins liegen. Unter diesen Umständen kann das oben beschriebene Auswerteverfahren im allgemeinen nicht mehr angewendet werden. Eine genauere Betrachtung (Kap. 4) zeigt jedoch, daß dies in einer vertretbaren Näherung für das FeKS dennoch möglich ist. Dabei werden die Linienverbreiterungen zunächst ignoriert. Mit den so erhaltenen Hyperfeinfeldern kann man ein einfaches stochastisches Modell /Blume68/ für beliebige Relaxationszeiten anwenden und so bestätigen, daß beim FeKS Relaxationsfrequenzen in der Größenordnung der Larmorfrequenz des Kernspins vorliegen.

1. Experimente

1.1 Kristallstruktur und Koordinatensysteme

Sowohl das FeAS als auch das FeKS gehören zur isomorphen Reihe der Tutton-Salze /Tutt23/. Sie sind monoklin mit der Raumgruppe $P2_{1/a}$ und enthalten 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle /MontCha/. Die beiden Eisenplätze sind kristallographisch äquivalent und werden durch eine zweizählige Schraubung ineinander übergeführt. In dieser Arbeit wird ein Kristall-Koordinatensystem verwendet mit folgenden Achsen:

$$\vec{x} := \vec{c}/c, \quad \vec{z} := \vec{b}/b \text{ und } \vec{y} := \vec{z} \times \vec{x}.$$

Die Flächennormalen einiger wichtiger Kristallflächen werden dann mit folgenden Polarkoordinaten ($\vartheta; \varphi$) beschrieben /MontCha/ /Tutt14/GrubDip/:

	FeAS	FeKS
(010) = b-Fläche	(0;0)	(0;0)
(001) = c-Fläche	(90;16.8)	(90;14.5)
($\bar{2}01$)	(90;132.8)	(90;131)

Da leider keine Strukturbestimmungen bei tiefen Temperaturen vorliegen, werden obige Daten auch für 4.2 K verwendet. Es ist jedoch bekannt, daß das FeAS zwischen Zimmertemperatur und 77 K keinen Phasenübergang aufweist /OxtonKn/.

Die nächsten Nachbarn der Eisenatome sind die 6 Sauerstoffatome der Wasserliganden. Sie besetzen die Ecken eines geringfügig verzerrten Oktaeders. Wir definieren ein "Ligandensystem" dessen z-Achse durch die Linie $\bar{O}(9)\text{-Fe-O}(9)$ (Nummerierung siehe /MontCha/) bestimmt ist und dessen x- und y-Achsen möglichst genau auf $O(7)$ bzw. $O(8)$ zeigen. Die Drehmatrix vom Kristall ins Ligandensystem des Eisenplatzes in der Ecke der Elementarzelle /MontCha/ lautet dann für das FeAS:

$$R = \begin{pmatrix} 0.293 & 0.725 & 0.623 \\ 0.309 & -0.688 & 0.656 \\ 0.905 & 0 & -0.426 \end{pmatrix}$$

Dabei stellen die Zeilen von R die Richtungen der Basisvektoren des Ligandensystems im Kristallsystem dar. Für das FeKS wird mangels detaillierter Strukturdaten dieselbe Drehmatrix verwendet.

1.2 Mössbauerexperimente

Alle Mössbauermessungen am FeAS und FeKS sind, bis auf die Verhältnisse am Quellenort, konventionelle Absorptionsspektroskopie an Einkristallen /DoerDip/Doer84/. Es wurden handelsübliche $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ Einlinienquellen bei Zimmertemperatur verwendet.

Da der split-coil Magnet, der das Feld am Absorberort erzeugt, ein Streufeld relativ großer Reichweite besitzt, befand sich die Quelle immer in einem mehr oder weniger großen Magnetfeld. Bei den Quersfeldmessungen konnte eine wirksame Abschirmung aus Weicheisen verwendet werden, die maximale Feldstärke am Quellenort betrug daher nur 0.07 T. Dies wird in allen Rechnungen vernachlässigt. Bei den Längsfeldmessungen konnte keine Abschirmung verwendet werden.

Der Abstand Quelle-Absorber wurde zwischen 12 und 33 cm variiert. Dabei ist die untere Grenze durch das Kryostatenfenster und die obere durch unerträglich lange Meßzeiten (mehrere Tage) bedingt. Mit dem Abstand ändert sich das Magnetfeld am Quellenort von ca. 1 T bis ca. 0.15 T bei 5 T am Absorber. Es wird sich zeigen, daß auch ein Feld von "nur" 0.3 T bei der in dieser Arbeit angestrebten Genauigkeit in der Reproduktion der Mössbauerspektren nicht vernachlässigt werden darf.

Bei 1 T wird die Quellenlinie bereits kräftig magnetisch aufgespalten und polarisiert. Dies macht zusätzliche Informationen über den Absorber zugänglich (siehe Kap. 2.7). Die gemessenen Mössbauerspektren sind in den Tabellen 1-1 und 4-2 (Kap. 4) aufgelistet und in den Bildern 1-1 bis 1-6 gezeigt.

1.3 FIR Fouriertransform(FT)-Spektren

Die im folgenden Abschnitt besprochenen Messungen wurden mit einem Infrarot FT-Spektrometer IFS 113 V bei der Fa. Bruker in Karlsruhe von Herrn Gast und seinen Mitarbeitern ausgeführt. Der prinzipielle Aufbau eines derartigen Gerätes ist in der Literatur ausführlich beschrieben /Chantry/Rich64/Rich67/Kimmitt/.

Für die Versuche wurde als Strahlungsquelle eine Quecksilberdampflampe und als Strahlteiler Mylar-Folien von 23 μm bis 75 μm Dicke verwendet. Dies ist nötig, um die charakteristischen Intensitätsminima auf verschiedene Stellen im Spektrum zu verteilen. Als Detektor für den interessierenden Energiebereich bis zu 100 $1/\text{cm}$ hinauf diente ein Germanium-Bolometer, das mit flüssigem Helium gekühlt war /Kimmitt/Putley/. Dadurch konnte der Bereich ausreichender Empfindlichkeit bis hinunter zu 10 $1/\text{cm}$ ausgedehnt werden.

Die Probe war ein 0.7 mm dicker FeAS-Einkristall, der parallel zur (001)-Fläche geschnitten war. Sie wurde am Kühlfinger eines He-Durchflußkryostaten (Fa. Oxford Instruments) befestigt. Da das spröde Kristallplättchen keine starken mechanischen Belastungen verträgt, war leider kein guter Wärmekontakt gewährleistet. Es ist daher nicht sicher, ob die Probe die Kühlfingertemperatur von 4.2 K ganz erreicht hat.

Das gemessene Transmissionsspektrum zeigt 3 wesentliche Charak-

Nr.	γ -Strahl		äußeres Feld			effekt. Feld			H_S	χ^2
	θ	ϕ	T	θ	ϕ	T	θ_H	ϕ_H	T	
1	90	43	1.0	0	0	2.05	127	-51	0	1.3
2	90	43	1.5	0	0	2.96	126	-51	0	1.4
3	90	43	2.0	0	0	3.61	126	-49	0	1.5
4	90	43	3.0	0	0	4.42	124	-48	0	1.4
5	90	43	4.0	0	0	4.65	118	-40	0	1.2
6	90	43	5.0	0	0	4.65	113	-37	0	2.0
7	90	133	5.0	0	0	4.59	113	-37	0	1.4
8	90	17	5.0	0	0	4.62	112	-37	0	1.5
9	0	0	5.0	0	0	4.66	113	-37	0.22	1.0
10	0	0	5.0	0	0	4.68	114	-35	0.87	1.0
11	90	43	1.5	90	43	2.25	113	-60	0.22	1.0
12	90	43	2.0	90	43	2.72	111	-60	0.20	1.1
13	90	43	3.0	90	43	3.28	106	-57	0.24	1.1
14	90	43	4.0	90	43	3.46	103	-51	0.29	1.0
15	90	43	5.0	90	43	3.62	104	-44	0.28	0.9
16	90	43	5.0	90	43	3.59	101	-41	0.13	1.2
17	90	43	5.0	90	43	3.52	96	-41	0.90	1.0
18	90	133	5.0	90	43	3.58	92	-41	0	1.1
19	90	133	1.5	90	133	0.90	*	*	0.44	1.2
20	90	133	3.0	90	133	1.77	*	*	0.69	1.1
21	90	133	5.0	90	133	2.71	162	168	0.17	1.1
22	90	133	5.0	90	133	2.88	169	183	0.90	1.1
23	90	43	5.0	90	133	2.77	164	166	0	1.6
24	90	17	5.0	90	17	4.19	84	-51	0.14	1.2
25	90	17	5.0	90	17	4.14	87	-51	0.83	1.1
26	90	17	5.0	90	107	2.79	**	**	0	1.4

Tabelle 1-1: Liste der Ergebnisse der Hyperfeinauswertung für das FeAs. Die Messungen stammen meist aus /DoerDip/. Die Richtungen sind mit Polarwinkeln θ und ϕ im Kristallsystem angegeben. Bei den Messungen mit * konnten die Richtungen des eff. Feldes wegen der geringen Aufspaltung und bei ** wegen der fehlenden Messung mit großem H_S nicht eindeutig bestimmt werden.

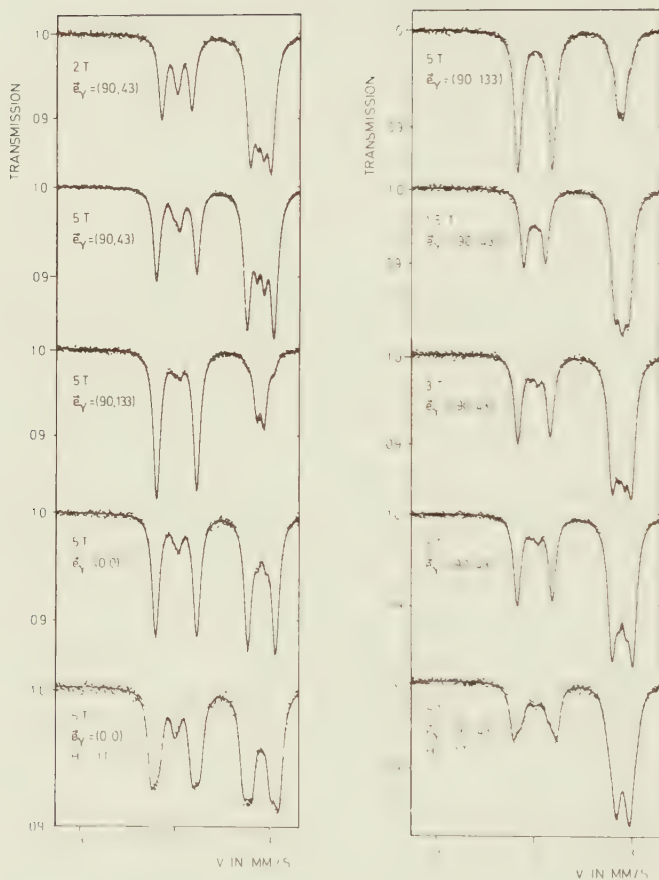


Bild 1-1: Mössbauerspektren von FeAS-Einkristallen bei 4.2 K. In der linken Spalte ist die Richtung des äußeren Feldes immer (0;0) und in der rechten (90;43). Die Richtung des γ -Strahls und das äuß. Feld sind jeweils angegeben, ebenso ein evtl. großes Quellenfeld H_s . Richtungen sind mit Polarwinkeln (θ ; φ) im Kristallsystem angegeben. Fitkurven nach Kap. 2.

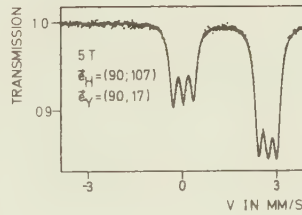
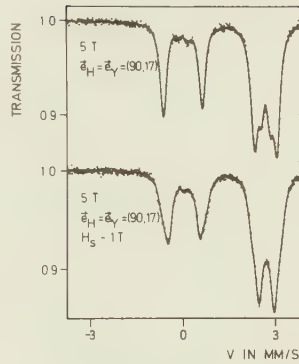
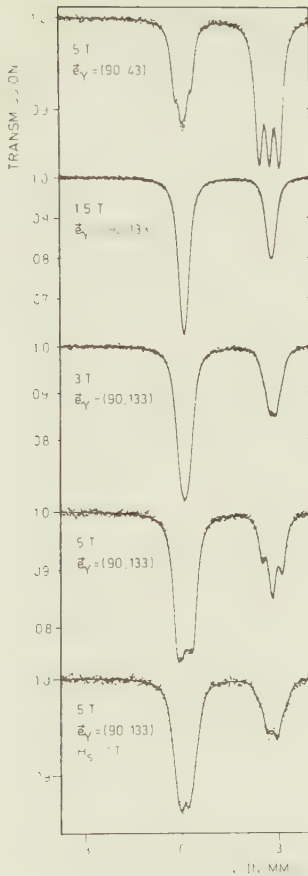


Bild 1-2: Mössbauerspektren von FeAs-Einkristallen bei 4.2 K. In der linken Spalte ist die Richtung des äußeren Feldes immer (90;133), in der rechten ist sie angegeben. Die Richtung des γ -Strahls und das äuß. Feld sind jeweils vermerkt, ebenso ein evtl. großes Quellenfeld H_S . Richtungen sind mit Polarwinkeln ($\vartheta; \varphi$) im Kristallsystem angegeben. Fitkurven nach Kap. 2.

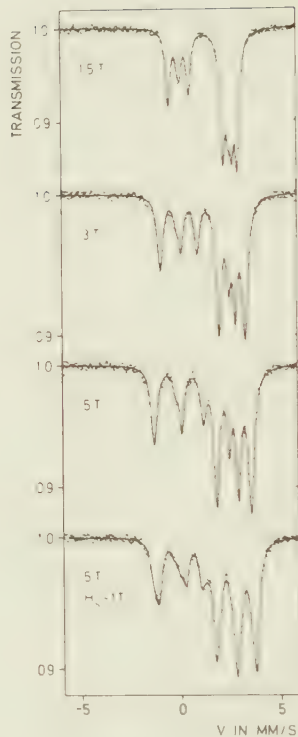
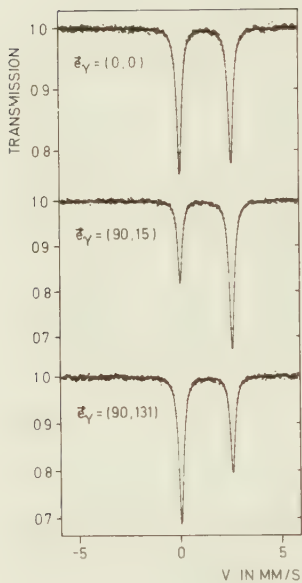


Bild 1-3 (links): Mössbauerspektren von FeKS-Einkristallen bei 4.2 K, gemessen ohne äußeres Feld. Die Richtung des γ -Strahls ist jeweils mit Polarwinkeln ($\vartheta; \varphi$) im Kristallsystem angegeben. Die Fitkurven sind Lorentzlinien.

Bild 1-4 (oben rechts): Mössbauerspektren von FeKS-Einkristallen bei 4.2 K. Die Richtung des γ -Strahls und des äußeren Feldes ist $\vartheta = 90^\circ$, $\varphi = 15^\circ$. ϑ und φ sind Polarwinkel im Kristallsystem. Die Stärke des äußeren Feldes und eines evtl. großen Streufeldes H_s sind angegeben. Fitkurven nach Kap. 4.1.

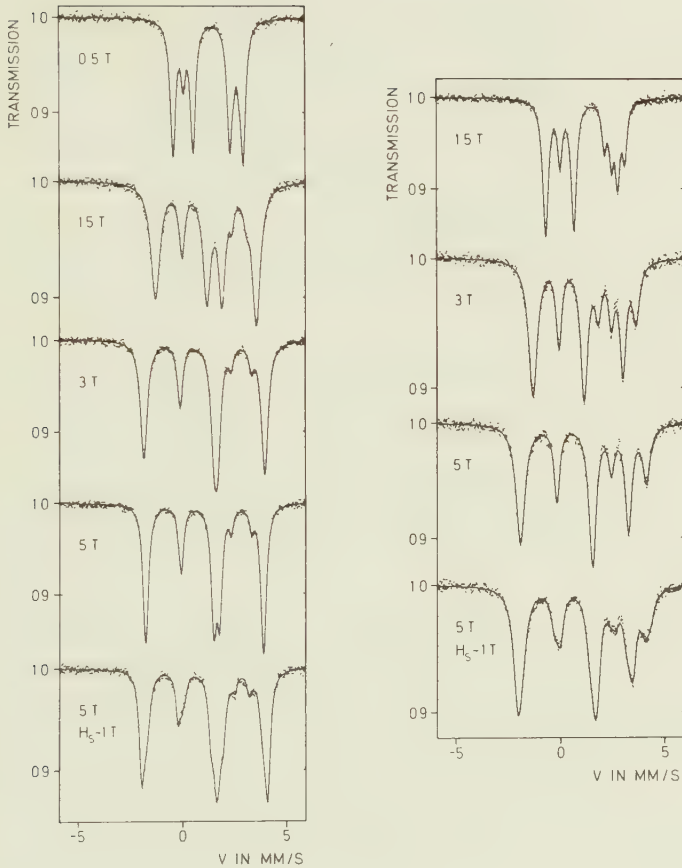


Bild 1-5: Mössbauerspektren von FeKS-Einkristallen bei 4.2 K. Die Richtung des γ -Strahls und des äußeren Feldes ist in der linken Spalte $\vartheta = 0^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ und in der rechten $\vartheta = 90^\circ$, $\varphi = 131^\circ$. ϑ und φ sind Polarwinkel im Kristallsystem. Die Stärke des äußeren Feldes und eines evtl. großen Quellenfeldes H_s sind angegeben. Fitkurven nach Kap. 4.1.

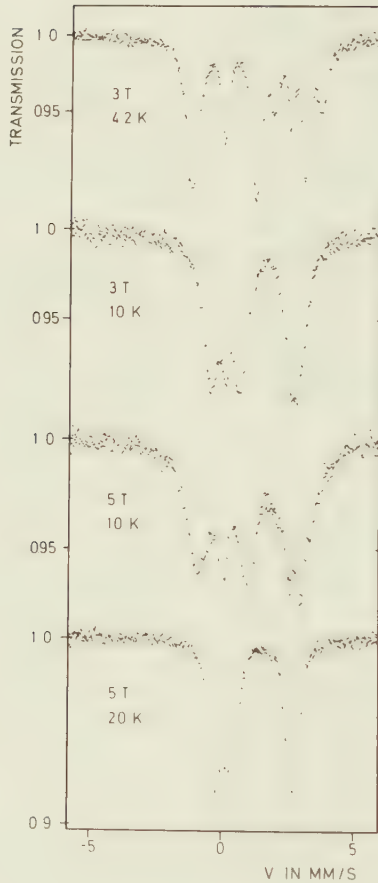


Bild 1-6: Mössbauerspektren von FeKS-Einkristallen. Die Richtung des γ -Strahls und des äußeren Feldes sind immer $\vartheta = 90^\circ$, $\varphi = 131^\circ$. ϑ und φ sind Polarwinkel im Kristallsystem. Die Stärke des äußeren Feldes und die Probentemperatur sind jeweils angegeben.

teristika (Bild 1-7):

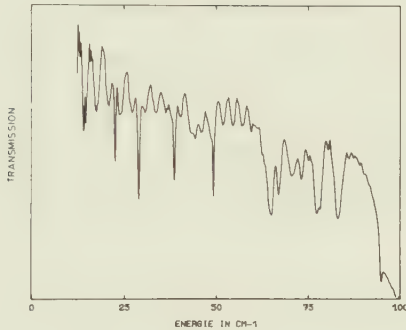


Bild 1-7: Ferninfrarot Fourier-Transform-Spektrum eines FeAS-Einkristalls. Die Kühlfingertemperatur ist 4.2 K. Bei den niedrigen Photonen-Energien ist die Transmission fast 100 %.

- i. Oszillationen, die zu kleinen Energien hin stark an Intensität zunehmen. Sie werden Interferenzen an den Begrenzungsflächen der Probe zugeschrieben. Die Probe hatte zwar Dickenschwankungen von ca. 0.1 mm, aber bei einer Energie von 10 $1/\text{cm}$ ist dies bereits klein gegen die Wellenlänge (1 mm). Diese Oszillationen stellen einen unerwünschten experimentellen Nebeneffekt dar.
- ii. Scharfe Linien von etwa 0.5 $1/\text{cm}$ Breite und einer Peakabsorption von etwa 35 % bei 22.7, 29.1, 38.7 und 49.3 $1/\text{cm}$. Unter ihnen sind die gesuchten elektronischen Anregungen zu vermuten. Die Linien bei 22.7 bzw. 29.1 $1/\text{cm}$ können im Spinhamiltonian-Modell des FeAS /DoerDip/GillIve/ als Übergänge $2 \rightarrow 3$ bzw. $1 \rightarrow 3$ (Bild 1-8) verstanden werden.

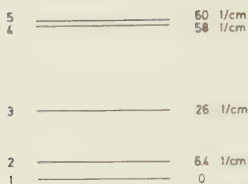


Bild 1-8: Energieniveauschema der fünf energetisch tiefsten Zustände nach Spinbahnkopplung für das Fe^{2+} -Ion im FeAS. Gezeigt ist das Ergebnis von /DoerDip/.

iii. Breite Linien von etwa 2 1/cm Breite zwischen 60 1/cm und 100 1/cm und eine zu hohen Energien stark ansteigende Breitbandabsorption die bei 100 1/cm fast 100 % beträgt. Diese Absorptionen werden Molekül- und Gitterschwingungen zugeschrieben, die für diese Arbeit nicht von Interesse sind.

Das Auflösungsvermögen des Spektrometers konnte bis auf 0.1 1/cm gesteigert werden. Daher sind die oben genannten Linienbreiten tatsächlich Eigenschaften der Probe. Sie können jedoch nicht als Kriterium zur Unterscheidung zwischen elektronischen und -hier nicht interessierenden- Schwingungsanregungen verwendet werden /RubiFet/ChamSie/.

Zum Vergleich wurde deshalb ein Spektrum eines Einkristalls (ebenfalls (001)-Fläche) der zum FeAS isomorphen Verbindung $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ (kurz MgAS) gemessen (Bild 1-9). Das MgAS ist diamagnetisch, daher müssen alle Absorptionen auf Schwingungsanregungen zurückgeführt werden. Im Spektrum von MgAS fehlen auch insbesondere die schmalen Linien bei niedrigen Energien. Andererseits tritt beim MgAS bei 40.5 1/cm eine kräftige Schwingungsanregung auf. Das bedeutet, daß auch beim FeAS in

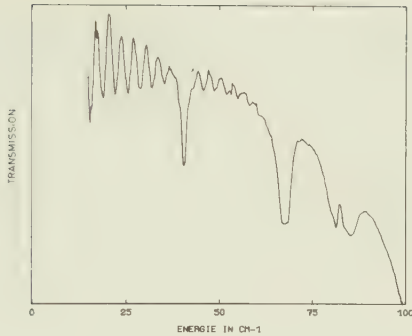


Bild 1-9: Ferninfrarot Fourier-Transform-Spektrum eines MgAs-Einkristalls. Die Kühlfingertemperatur ist 4.2 K. Bei den niedrigen Photonen-Energien ist die Transmission fast 100 %.

diesem Energiebereich mit nichtelektronischer Absorption gerechnet werden muß.

Zur endgültigen Klärung, ob eine Linie elektronischen Ursprungs ist, müssen Spektren bei angelegtem Magnetfeld gemessen werden. Dies war bei dem zur Verfügung stehenden Gerät nicht möglich.

1.4 FIR ESR-Experimente

Anstatt ein FT-Spektrometer mit einem Magneten für die Probe zu versehen, kann die Magnetfeldabhängigkeit der FIR-Linien auch in einem ESR-Experiment mit FIR-Strahlung überprüft werden. In einem FIR ESR-Spektrum wird die Intensität der durch die Probe transmittierten monochromatischen FIR-Strahlung als Funktion des an der Probe anliegenden Magnetfeldes aufgetragen. Ist die Resonanzenergie einer FIR-Absorptionslinie feldabhängig (dies ist

bei elektronischen Zuständen fast immer der Fall), so erscheint auch im FIR ESR-Spektrum eine Linie. Ist dagegen die FIR-Absorption nicht feldabhängig (dies gilt für Molekül- und Gitterschwingungen), dann zeigt das FIR ESR-Spektrum keine Struktur.

Die Messungen für diese Arbeit wurden am Physik-Department der Heriot-Watt-University in Edinburgh in der Gruppe von Prof. C. R. Pidgeon ausgeführt. Die Technik der Erzeugung monochromatischer FIR-Strahlung und der FIR ESR-Messungen sind in der Literatur ausführlich beschrieben z. B. bei /Davidis/BeanPer/.

Die für diese Arbeit verwendete Apparatur ist in Bild 1-10 skizziert. Der 40 W-CO₂-Dauerstrichlaser (Typ PL 4 der Fa. Edinburgh Instruments) kann auf verschiedene Wellenlängen im Bereich von 10 μm abgestimmt werden und pumpt damit das im FIR-Resonator (Typ 195 der Fa. Edinburgh Instruments mit metallischem Wellenleiter) eingeschlossene Gas, z. B. Methanol. Typische Gasdrucke liegen in der Größenordnung von 0.1 Torr. Durch geeignete Abstimmung des Resonators kann eine Laser-Emission im FIR erzielt werden. Die FIR-Strahlung (ca. 100 μm bis ca. 2 mm) wird ausgekoppelt und in einen He-Badkryostaten eingespiegelt.

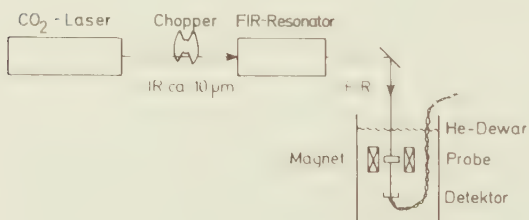


Bild 1-10: Schematische Skizze des Aufbaus der Ferninfrarot ESR-Apparatur an der Heriot-Watt-University in Edinburgh.

Ein konischer Wellenleiter aus Metall konzentriert die Strahlung auf die Probe, die sich im Zentrum eines supraleitenden 3 T-Magneten befindet. Man darf davon ausgehen, daß die Strahlung im Wellenleiter jede Polarisation verloren hat. Die hinter der Probe noch vorhandene FIR-Intensität wird von einem Putley-Detektor (hochreiner InSb-Kristall, durch Rest-Verunreinigungen n-leitend /PutleyS/Blaney/) in ein elektrisches Signal umgesetzt. Um eine Rauschunterdrückung nach dem lock-in Verfahren anwenden zu können, wird der IR-Strahl mit einem mechanischen Chopper periodisch unterbrochen.

Die Proben waren Einkristalle verschiedener Orientierung, sie hatten eine zylindrische Form mit etwa 7 mm Durchmesser und 2 bis 3 mm Dicke. Eine Liste der gemessenen Spektren ist in Tabelle 1-2 zusammengestellt. Zwei Spektren sind in Bild 1-11 gezeigt. Neben den relativ scharfen Linien, die von Anregungen der

Nr.	λ in μm	Gas	IR-Pumpl.	Fläche	Feld in T
1	1222	$^{13}\text{CH}_3\text{F}$	9P32	(110)	1.32
2	1222	$^{13}\text{CH}_3\text{F}$	9P32	(010)	1.88
3	320	CH_3OD	9P30	(110)	2.37
4	458.5	HCOOH	9R38	(110)	1.25
5	449.8	CD_3Cl	10R20	(110)	0.87
6	469	CH_3OH	10R38	(110)	1.65
7	498	CH_3OD	9P32	(110)	2.47

Tabelle 1-2: Liste der FIR ESR-Experimente, bei denen eine Resonanz gefunden wurde. Angegeben sind FIR-Wellenlänge, das Gas im FIR-Resonator, die Pumplinie des CO_2 -Lasers, die Orientierung des FeAs-Kristalls und die Feldstärke, bei der die Resonanz auftrat.

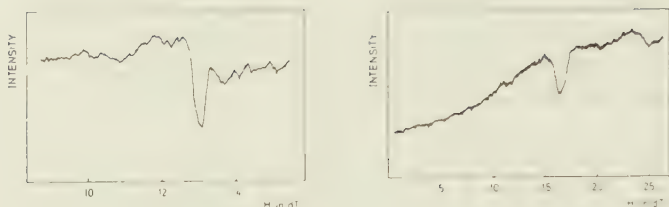


Bild 1-11: Ferninfrarot ESR-Spektren eines (110)-FeAs-Einkristalls, gemessen bei 4.2 K. Es sind die Messungen Nr. 1 (links) und Nr. 6 (rechts) von Tabelle 1-2 gezeigt.

elektronischen Zustände des Fe^{2+} -Ions herrühren, zeigen die Spektren eine breitbandige Abhängigkeit der Intensität vom angelegten Feld. Letzteres beruht auf der magnetfeldabhängigen Empfindlichkeit des Detektors und ist keine Eigenschaft der Probe.

Die gefundenen Resonanzen lassen sich mit Hilfe des Energieniveauschemas in Bild 1-8 Übergängen zwischen den elektronischen Zuständen zuordnen. Die Messungen Nr. 4 bis 7 bzw. Nr. 3 (Tabelle 1-2) bestätigen, daß die Linien bei 22.7 und 29.1 $1/\text{cm}$ im FT-Spektrum elektronischen Ursprungs sind und zu den Übergängen $2 \rightarrow 3$ und $1 \rightarrow 3$ gehören. Zusätzlich wird der Übergang $1 \rightarrow 2$ mit den Spektren Nr. 1 und Nr. 2 nachgewiesen (Tabelle 1-2). Im Nullfeld-FT-Spektrum müßte diese Linie bei 6.4 $1/\text{cm}$ liegen. Bei dieser Energie ist die Strahlungsintensität des verwendeten FT-Spektrometers so gering, daß keine Aussicht besteht, die Linie aus dem Rauschen aufzulösen, obwohl die große Differenz in der Temperaturbesetzung und das große Übergangsmatrixelement eine starke Absorption erwarten lassen.

Für die Spektren Nr. 3 und Nr. 6 wurde die Proben­temperatur durch Abpumpen auf ca. 2.5 K reduziert. Bei Nr. 6 beobachtet man eine Abschwächung und bei Nr. 3 einen geringfügigen Anstieg der

Absorption in der Resonanz. Die Position der Linie bleibt unverändert. Dies zeigt, daß bei Nr. 6 der Übergang von einem angeregten Zustand und bei Nr. 3 vom Grundzustand ausgeht.

Alle beobachteten ESR-Linien können also Übergängen zwischen den unteren 3 elektronischen Niveaus zugeordnet werden (Bild 3-5 in Kap. 3). Die Energieabstände sind mit den bekannten Spinhamiltonian-Modellrechnungen für das FeAS einigermaßen verträglich (/DoerDip/ und /GillIve/). Wir wollen nun die Aussagen dieses Modells für die Übergänge zu den oberen beiden Niveaus betrachten. Wegen der Temperaturbesetzung braucht man nur Übergänge zu berücksichtigen, die vom Grundzustand 1 und vom Zustand 2 bei 6.4 1/cm ausgehen. Für die Linie 1→5 verschwindet das Matrixelement, sie ist verboten. Bei dem FIR FT-Experiment war der Polarisationsgrad der Strahlung und die Polarisationsrichtung relativ zur Probe nicht bekannt.

Wenn man jedoch beides aus dem Intensitätsverhältnis der Linien bei 22.7 und 29.1 1/cm abschätzt, so muß man im FT-Spektrum 3 Linien von (grob) gleicher Intensität im Bereich von 40 bis 60 1/cm erwarten. Dies gilt auch, wenn man annimmt, daß die Probe eine Temperatur von 10 K hatte, also nicht ganz die Temperatur des Kühlfingers angenommen hatte. Wie man Bild 1-8 entnehmen kann, muß der Abstand der beiden äußeren Linien des zu erwartenden Triplets 6.4 1/cm betragen. Im FT-Spektrum (Bild 1-7) ist eine derartige Struktur nicht zu beobachten.

Es wurden mehrere FIR ESR-Spektren aufgenommen, um die Magnetfeldabhängigkeit der Linien bei 38.7 und 49.3 1/cm im FT-Spektrum zu untersuchen. Dabei wurde keine Resonanz beobachtet. Der Magnetfeldbereich von 3 T und die geringe Anzahl der verfügbaren FIR-Linien im geeigneten Energieintervall waren jedoch leider nicht ausreichend, um stichhaltig beweisen zu können, daß die genannten Linien feldunabhängig und damit nicht dem elektronischen System zuzuordnen sind. Unabhängig davon ist jedoch das

Nichtauftreten der Resonanzen im Spinhamiltonian-Modell nicht erklärbar.

2. Hyperfeinwechselwirkung an high-spin $^{57}\text{Fe}^{2+}$

2.1 Effektive Hyperfeinfelder

In dieser Arbeit soll die Hyperfeinwechselwirkung des ^{57}Fe -Kerns mit der Hülle im high-spin Zustand ^5D durch effektive Hyperfeinfelder beschrieben werden. Diese sind der Tensor des elektrischen Feldgradienten (EFG) und der dreikomponentige Vektor des effektiven Feldes $\vec{H}_{\text{eff}}$ am Kernort. Dieses Kapitel wird sich mit der Berechnung des Mössbauerspektrums bei vorgegebenen Hyperfeinparametern und deren Bestimmung für das FeAS beschäftigen.

Bei der Berechnung der Mössbauerspektren muß berücksichtigt werden, daß elektrische und magnetische Hyperfeinwechselwirkung etwa gleiche Stärke besitzen. Außerdem hat die Umgebung des Fe^{2+} -Ions eine niedrige Symetrie und die Kristallfeld- und Zeemanaufspaltungen in der Hülle sind von gleicher Größenordnung. Daher können keine Voraussagen über die Richtung des effektiven Feldes relativ zum Kristall oder zum EFG Tensor-gemacht werden.

Um die Richtung von $\vec{H}_{\text{eff}}$ eindeutig bestimmen zu können (siehe Kap. 2.7) werden Spektren mit polarisierter Quelle verwendet. Wegen des unbekannten Winkels der Richtung des γ -Strahls zu den Hyperfeinfeldern muß die Polarisation in allgemeiner Form berücksichtigt werden.

Die effektive Dicke $t \approx 3.5$ der Proben ist zu groß, um Sättigungseffekte vernachlässigen zu können. Da die Mössbauerspektren aus einer Vielzahl sich stark überlappender Linien bestehen (bei polarisierter Quelle bis zu 32) werden nicht die Flächen einzeln ausgewertet, sondern es wird immer das ganze Spektrum berechnet.

2.2 Die Quelle

Wir betrachten ein normales Mössbauer-Absorptionsexperiment. Die Intensität des von der Quelle emittierten γ -Strahls als Funktion der Energie E ist gegeben durch

$$f_s S(E + v) = f_s \sum_{j=1}^{N_s} \hat{\rho}_j L(E - E_j + v, \Gamma_s) . \quad (2:1)$$

f_s bezeichnet den Lamb-Mössbauer-Faktor der Quelle und v ihre Dopplergeschwindigkeit. Die Linien seien lorentzförmig mit der Breite Γ_s : $L(x, \Gamma) = 1/((2x/\Gamma)^2 + 1)$. Selbstabsorption in der Quelle wird nicht berücksichtigt. Die Emission verteilt sich auf N_s Linien mit der Energie E_j ($j = 1, \dots, N_s$). Die Polarisation der Linien wird mit einer hermiteschen 2×2 Matrix $\hat{\rho}_j$ /Fano57, beschrieben. Damit ist es möglich, jede Art vollständiger oder teilweiser Polarisation zu berücksichtigen. Die Normierung wird so gewählt, daß $\sum_{j=1}^{N_s} \text{Tr } \hat{\rho}_j = 1$. Als Basis dient Linearpolarisation in x - und in y -Richtung. Einige Beispiele für Polarisationszustände in dieser Basis lauten dann:

unpolarisiert: $\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$

links zirkular polarisiert: $\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ i & 1 \end{pmatrix}$

rechts zirkular polarisiert: $\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & i \\ -i & 1 \end{pmatrix}$

Die Quellenfunktion S einer unpolarisierten Einlinienquelle mit der Isomerieverschiebung δ_s lautet dann

$$S(E + v) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} L(E - \delta_s + v, \Gamma_s) . \quad (2:2)$$

Wenn sich die Quelle in einem Magnetfeld H_s befindet, ergibt sich eine Aufspaltung in das bekannte Sextett mit den Linienverschiebungen $\pm E_1$, $\pm E_2$ und $\pm E_3$, die proportional zu H_s ist. Für

Emission parallel zu H_S werden die $\Delta m = 0$ Übergänge unterdrückt und wir erhalten die Quellenfunktion

$$S(E+v) = \frac{3}{16} \begin{pmatrix} 1 & i \\ -i & 1 \end{pmatrix} L(E-E_1-\delta_S+v, \Gamma_S) + \frac{1}{16} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ i & 1 \end{pmatrix} L(E-E_3-\delta_S+v, \Gamma_S) + \\ \frac{1}{16} \begin{pmatrix} 1 & i \\ -i & 1 \end{pmatrix} L(E+E_3-\delta_S+v, \Gamma_S) + \frac{3}{16} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ i & 1 \end{pmatrix} L(E+E_1-\delta_S+v, \Gamma_S) . \quad (2:3)$$

2.3 Der Absorber

Wir beschreiben die Eigenschaften des Absorbers mit der Matrix des Brechungsindex $\hat{n}$ im Polarisationsraum /BlumKis/. Die Rechnung wird stark vereinfacht, wenn $\hat{n}$ und $\hat{n}^\dagger$ vertauschen ($\hat{n}^\dagger$ ist die hermitesch konjugierte Matrix). Dies bedeutet, daß die Dispersion, also der Realteil von $\hat{n}$, vernachlässigbar ist. Für die in dieser Arbeit verwendeten Proben des FeAS erwies sich dies als ausgezeichnete Näherung, die daher im folgenden verwendet wird. Den allgemeinen Fall hat der Autor in /Doer84/ behandelt.

Wir betrachten einen Absorber mit der effektiven Dicke t und N_a lorentzförmigen Resonanzen bei den Energien E_j ($j = 1, \dots, N_a$) mit der einheitlichen Breite Γ_a . Dann lautet die Absorberfunktion

$$A(E) = t \sum_{j=1}^{N_a} \hat{\sigma}_j L(E - E_j, \Gamma_a) . \quad (2:4)$$

Dabei sind $\hat{\sigma}_j$ die Absorptionsmatrizen im Polarisationsraum für jede Linie. Der Lamb-Mössbauer-Faktor wird als isotrop angenommen. Die Absorptionsmatrizen können aus dem Intensitätstensor und Intensitätsvektor berechnet werden gem. Gleichung 47 in /Zimm83/. Die Berechnung des Intensitätstensors und Intensitäts-

vektors aus den Hyperfeinfeldern und den Eigenschaften des Mössbauerkernes wird im Appendix von /Zimm83/ erläutert.

Wenn der Absorber mehr als einen kristallographisch äquivalenten Eisenplatz enthält, dann muß man die N_p lokalen Intensitätstensoren $\mathbf{I}^{(1,1)}, \dots, \mathbf{I}^{(1,N_p)}$ und Intensitätsvektoren $\mathbf{J}^{(1,1)}, \dots, \mathbf{J}^{(1,N_p)}$ zu den entsprechenden makroskopischen Größen $\mathbf{I}^{(m)}$ und $\mathbf{J}^{(m)}$ addieren:

$$\mathbf{I}^{(m)} = \frac{1}{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} \mathbf{I}^{(1,j)} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{J}^{(m)} = \frac{1}{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} \mathbf{J}^{(1,j)} \quad (2:5)$$

Sind der Intensitätstensor und der Intensitätsvektor eines Eisenplatzes bekannt, so erhält man die entsprechenden Größen des anderen äquivalenten Platzes durch die Anwendung von Symmetrietransformationen. Beim FeAS (und auch FeKS) gehen die beiden Eisenplätze durch eine zweizählige Schraubung oder durch eine Gleitspiegelung ineinander über. Wenn man das äußere Feld parallel oder senkrecht zur zweizähligen Achse [010] anlegt, dann sind beide Eisenplätze magnetisch äquivalent. Alle in dieser Arbeit diskutierten Mössbauerspektren werden in dieser Anordnung gemessen, um sie nicht unnötig kompliziert zu machen. Orientiert man außerdem den γ -Strahl parallel oder senkrecht zur [010]-Achse, aber nicht notwendigerweise parallel zum äußeren Feld, dann sind die Mössbauerspektren der beiden Eisenplätze gleich, solange unpolarisierte Strahlung verwendet wird. Bei polarisiertem γ -Strahl liefern die beiden Plätze Unterspektren, die sich in ihren Linienintensitäten unterscheiden können.

Der Intensitätstensor und Intensitätsvektor eines Eisenplatzes im Kristallsystem sei gegeben durch

$$\mathbf{I}^{(1,1)} = \begin{bmatrix} I_{xx}^{(1,1)} & I_{xy}^{(1,1)} & I_{xz}^{(1,1)} \\ I_{xy}^{(1,1)} & I_{yy}^{(1,1)} & I_{yz}^{(1,1)} \\ I_{xz}^{(1,1)} & I_{yz}^{(1,1)} & I_{zz}^{(1,1)} \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{j}^{(1,1)} = \begin{bmatrix} I_x^{(1,1)} \\ I_y^{(1,1)} \\ I_z^{(1,1)} \end{bmatrix} \quad (2:6)$$

Nun soll der Intensitätstensor und der Intensitätsvektor des zweiten Eisenplatzes in demselben System berechnet werden. Es müssen 2 Fälle unterschieden werden:

i. Äußeres Feld parallel zur zweizähligen Achse:

Es wird eine Symmetrietransformation benötigt, die den ersten Eisenplatz in den zweiten überführt, aber das äußere Feld nicht verändert. Dies ist einfach eine 180°-Drehung C_{2z} um die z-Achse des Kristallsystems (Kap. 1.1). Translationen brauchen hier nicht berücksichtigt zu werden. Damit haben wir

$$\mathbf{I}^{(1,2)} = C_{2z} \mathbf{I}^{(1,1)} = \begin{bmatrix} I_{xx}^{(1,1)} & I_{xy}^{(1,1)} & -I_{xz}^{(1,1)} \\ I_{xy}^{(1,1)} & I_{yy}^{(1,1)} & -I_{yz}^{(1,1)} \\ -I_{xz}^{(1,1)} & -I_{yz}^{(1,1)} & I_{zz}^{(1,1)} \end{bmatrix} \quad \text{und}$$

$$\mathbf{j}^{(1,2)} = C_{2z} \mathbf{j}^{(1,1)} = \begin{bmatrix} -I_x^{(1,1)} \\ -I_y^{(1,1)} \\ I_z^{(1,1)} \end{bmatrix} \quad (2:7)$$

und erhalten damit

$$\mathbf{I}^{(m)} = \frac{1}{2}(\mathbf{I}^{(1,1)} + \mathbf{I}^{(1,2)}) = \begin{bmatrix} I_{xx}^{(1,1)} & I_{xy}^{(1,1)} & 0 \\ I_{xy}^{(1,1)} & I_{yy}^{(1,1)} & 0 \\ 0 & 0 & I_{zz}^{(1,1)} \end{bmatrix} \quad \text{und}$$

$$\mathbf{J}^{(m)} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^{(1,1)} + \mathbf{J}^{(1,2)}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ I_z^{(1,1)} \end{pmatrix} \quad (2:8)$$

ii. Äußeres Feld senkrecht zur zweizähligen Achse:

Um das äußere Feld in seiner ursprünglichen Richtung zu belassen, muß nun die Zeitumkehrtransformation Θ hinzugefügt werden. Der Intensitätstensor bleibt davon unberührt. Für den Intensitätsvektor erhalten wir

$$\mathbf{J}^{(1,2)} = \Theta C_{2z} \mathbf{J}^{(1,1)} = \begin{pmatrix} I_x^{(1,1)} \\ I_y^{(1,1)} \\ -I_z^{(1,1)} \end{pmatrix} \quad \text{und}$$

$$\mathbf{J}^{(m)} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^{(1,1)} + \mathbf{J}^{(1,2)}) = \begin{pmatrix} I_x^{(1,1)} \\ I_y^{(1,1)} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2:9)$$

2.4 Das Mössbauerspektrum

Das Mössbauerspektrum $I(v)$ ergibt sich aus der Zählrate $N(v)$ bei der Geschwindigkeit v mit

$$I(v) = N(v) / N(v=\infty) . \quad (2:10)$$

Die von der Quelle emittierte Strahlung wird vom Absorber abgeschwächt. Da der Detektor nicht polarisationsempfindlich ist, muß die Spur der Polarisationsmatrix gebildet werden. So ist

$I(v)$ durch

$$I(v) = 1 - U + U \int \text{Tr} [\hat{S}(E+v) \exp \{-\hat{A}(E)\}] dE \quad (2:11)$$

gegeben. Die Integration über E ist erforderlich, da der Detektor im Bereich des Mößbauerspektrums keine Energieauflösung besitzt. Die Integration kann man von $-\infty$ bis $+\infty$ erstrecken. U ist ein Untergrundfaktor um den Anteil der rückstoßfreien resonanten Quanten im Emissionsspektrum zu berücksichtigen.

Die Berechnung des Integrals (2:11) benötigt viel Computerzeit und wird, wenn irgend möglich, vermieden. Gewöhnlich entwickelt man $\exp(-\hat{A}(E))$ bis zum linearen Term. Dann kann man analytisch integrieren und erhält Lorentzkurven der Breite $\Gamma_s + \Gamma_a$. Diese Näherung erwies sich für die Auswertungen dieser Arbeit als zu grob.

Ein weiterer Weg, das Integral analytisch zu lösen, ist es, die Linienbreite der Quelle als klein anzunehmen und die Quellenfunktion mit einer Summe von δ -Funktionen anzunähern. Um eine sinnvolle Linienbreite im Mössbauerspektrum zu erhalten muß die Breite $\Gamma = \Gamma_s + \Gamma_a$ in die Absorberfunktion $\hat{A}(E)$ eingesetzt werden. Damit vereinfacht sich (2:11) zu

$$I(v) = 1 - c' + c' \sum_{j=1}^{N_s} \text{Tr} [\hat{\rho}_j \exp(-cT \sum_{i=1}^{N_a} \hat{\sigma}_i L(v - E_i + E_j, \Gamma))] \quad (2:12)$$

Die dimensionslosen Größen c und c' sind in engen Grenzen anpaßbar, um die Linienform zu optimieren. Die Details dieser Näherung sind in /Doer84/ erläutert.

Wir definieren

$$\hat{\sigma}(v) := cT \sum_{i=1}^{N_a} \hat{\sigma}_i L(v - E_i + E_j, \Gamma) \quad (2:13)$$

und erhalten

$$I(v) = 1 - c' + c' \sum_{j=1}^{N_s} \text{Tr}[\hat{\rho}_j \exp(-\hat{\sigma}_j)] \quad (2:14)$$

Wie jede hermitesche 2×2 Matrix kann $\hat{\sigma}_j$ durch eine Summe der Einheitsmatrix $\hat{1}$ und der Pauli-Matrizen

$$\hat{\sigma}_\xi = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_\eta = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \hat{\sigma}_\zeta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

dargestellt werden. Dann ist

$$\hat{\sigma}_j = a_j \hat{1} + \sum_{v=\xi, \eta, \zeta} b_{jv} \hat{\sigma}_v, \quad (2:15)$$

wobei a_j und b_{jv} ($v = \xi, \eta, \zeta$; $j = 1, \dots, N_s$) reelle Koeffizienten sind. Gleichung (2:15) wird in (2:14) eingesetzt, so daß man für $I(v)$ erhält:

$$\begin{aligned} I(v) &= 1 - c' + c' \sum_{j=1}^{N_s} \exp(-a_j) \text{Tr}[\hat{\rho}_j \exp(-\sum_v b_{jv} \hat{\sigma}_v)] = \\ &= 1 - c' + c' \sum_{j=1}^{N_s} \exp(-a_j) \text{Tr}[\hat{\rho}_j (\text{ch}(B_j) - \frac{1}{B_j} \text{sh}(B_j) \sum_v b_{jv} \hat{\sigma}_v)] \end{aligned} \quad (2:16)$$

mit $B_j = \sqrt{b_{j\xi}^2 + b_{j\eta}^2 + b_{j\zeta}^2}$. Nun setzen wir die Elemente der Polarisationsmatrix

$$\hat{\rho}_j = \begin{pmatrix} \rho_{j,11} & \rho_{j,12r} + i \rho_{j,12i} \\ \rho_{j,12r} - i \rho_{j,12i} & \rho_{j,22} \end{pmatrix} \quad (2:17)$$

ein und erhalten ($\text{sh} = \sinh$, $\text{ch} = \cosh$)

$$\begin{aligned} I(v) &= 1 - c' + c' \sum_{j=1}^{N_s} \exp(-a_j) \left[\text{ch}(B_j) + \frac{1}{B_j} \text{sh}(B_j) ((\rho_{j,22} - \rho_{j,11}) b_{j\zeta} - \right. \\ &\quad \left. - 2i \rho_{j,12r} b_{j\xi} + 2 \rho_{j,12i} b_{j\eta}) \right] \end{aligned} \quad (2:18)$$

Damit ist der Beitrag I_j einer Quellenlinie zur Summe in Gleichung (2:18) für beispielsweise eine unpolarisierte Linie gegeben durch:

$$I_j = \exp(-a_j) \operatorname{ch} B_j . \quad (2:19)$$

Für eine zirkular polarisierte Linie erhält man

$$I_j = \exp(-a_j) (\operatorname{ch}(B_j) \pm \frac{1}{B_j} b_{jn} \operatorname{sh}(B_j)) . \quad (2:20)$$

Dabei bezieht sich das "+" - Zeichen auf links- und das "-" - Zeichen auf rechtszirkulare Polarisation.

2.5 Auswertung der Spektren

Die Spektren wurden im allgemeinen nach den Formeln (2:19) und (2:20) berechnet. Außerdem wurden bei einigen repräsentativen Messungen die Spektren exakt (Gleichung 2:11) berechnet /Doer84/ um zu überprüfen, ob man sich auf reine Absorption unter Vernachlässigung der Dispersion (siehe Kap. 2.3) beschränken und ohne Anwendung des Transmissionsintegrals auskommen kann. Die Veränderungen durch die verbesserte Theorie lagen jedoch im Rahmen des experimentellen Fehlers. Damit ist die Verwendung von Gleichung (2:19) bzw. (2:20) gerechtfertigt. Dies gilt jedoch ausschließlich für die Spektren dieser Arbeit. Die Gültigkeit der Näherung muß in jedem Einzelfall überprüft werden.

Im folgenden werden nun die Eingabeparameter der Rechnung diskutiert. Der Intensitätstensor und Intensitätsvektor werden aus dem EFG-Tensor und dem effektiven Feld $\vec{H}_{\text{eff}}$ berechnet. Der EFG-Tensor wird durch den Betrag der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q , ihr Vorzeichen $\operatorname{sgn}(\Delta E_Q)$, den Asymmetrieparameter η und drei Eulerwinkel α , β und γ (Definition wie /DoerDip/), die die Orien-

tierung im Kristallsystem beschreiben, parametrisiert. $\vec{H}_{\text{eff}}$ ist gegeben durch seinen Betrag H_{eff} und zwei Polarwinkel ϑ_H und φ_H im Kristallsystem. Um die Absorbermatrix $\hat{\sigma}$ zu berechnen, benötigt man außerdem die Richtung des γ -Strahls (Polarwinkel ϑ_Y und φ_Y). Sie ist vom geometrischen Aufbau des Experimentes her bekannt und daher kein Fitparameter. Weiterhin wird das Spektrum beeinflusst von der effektiven Dicke t der Probe, der Linienbreite Γ , dem Betrag der Feldstärke am Quellenort H_S und ihrer Orientierung (parallel oder senkrecht zum γ -Strahl). Die Rechnung ist in einem Flußdiagramm (Bild 2-1) zusammengefaßt.

Eine einfache Fitprozedur variiert den anfänglichen Satz von Parametern schrittweise solange, bis eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht wird. Glücklicherweise sind die meisten Parameter aus anderen Experimenten mindestens näher-

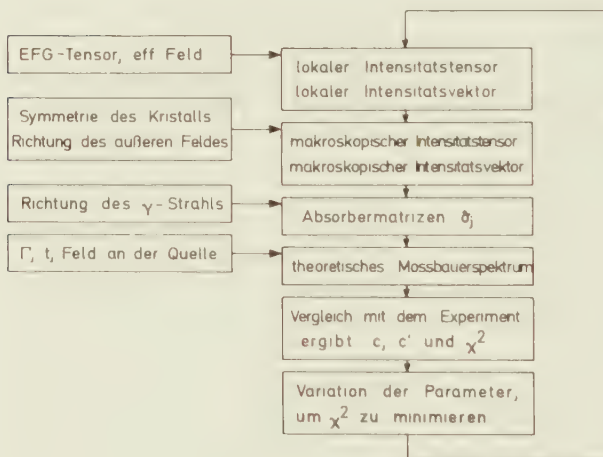


Bild 2-1: Flußdiagramm der Hyperfeinauswertung (siehe Kap. 2).

rungsweise bekannt, so daß man über sehr gute Startwerte verfügt. Dies gilt z. B. für $|\Delta E_Q|$, t , Γ und H_S . $|\Delta E_Q|$ wurde variiert, um eine Abhängigkeit von H_{ext} zuzulassen. Da das äußere Feld am Quellenort und das Feld am Ort des emittierenden Korns nicht übereinstimmen müssen /Amers/ , wurde auch H_S nicht festgehalten.

Auch die EFG-Parameter $\text{sgn}(\Delta E_Q)$, η , α , β und γ sind für $H_{\text{ext}}=0$ als Funktion des Winkels Ψ ($0^\circ \leq \Psi < 360^\circ$) /ZimDoer/ bekannt. Da der Intensitätstensor zwischen 4.2 K und 300 K temperaturunabhängig ist, wird er auch als feldunabhängig angenommen. Für mehrere repräsentative Spektren wurde der Fit mit verschiedenen festen Werten für Ψ wiederholt (beim FeAS: $\Psi = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 150^\circ$). Es genügt, Ψ zwischen 0° und 180° zu variieren. Ein Wechsel von Ψ zu $\Psi \pm 180^\circ$ bedeutet, dieselben Hyperfeinfelder auf den anderen Eisenplatz zu beziehen. Beim FeAS wurde die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren bei $\Psi = 15^\circ$ erreicht. Dieser Wert wurde dann für alle FeAS-Spektren festgehalten.

$|\vec{H}_{\text{eff}}|$ kann aus den Linienpositionen recht genau abgelesen werden und wird im Fit nur noch etwas optimiert. Die Winkel ϑ_H und φ_H sind die einzigen "wahren" Fitparameter für die ein großer Wertebereich offensteht.

2.6 Ergebnis für das FeAS

$\Psi=15^\circ$ entspricht $\eta = 0.81$, $\alpha = 122.6^\circ$, $\beta = 93.4^\circ$ und $\gamma = 160.7^\circ$ /ZimDoer/. Das Vorzeichen der Quadrupolaufspaltung ist unabhängig von Ψ negativ. Die entsprechende Drehmatrix $R(\alpha, \beta, \gamma)$ lautet:

-0.308	-0.131	0.942
0.785	0.525	0.330
-0.538	0.841	-0.059

Auch für $H_{\text{ext}} > 0$ ist die Abhängigkeit der Mössbauerspektren von Ψ nicht besonders stark (vgl. /ZimDoer/). Daher muß man für n einen Fehler von ± 0.15 und für die Richtungen des EFG-Tensors einen Fehler von $\pm 5^\circ$ annehmen.

Auch Mössbauerspektren mit polarisiertem γ -Strahl können nicht darüber entscheiden, welchem Eisenplatz die gefundenen Hyperfeinfelder zugeschrieben werden müssen. Die Überlegungen in /ZimDoer/ favorisieren $\Psi = 195^\circ$ anstelle von $\Psi = 15^\circ$. Dies wird von der Ligandenfeldrechnung (Kap. 3) bestätigt.

Die Ergebnisse für $|\Delta E_Q|$ zeigen keine signifikante Abhängigkeit von $\vec{H}_{\text{ext}}$. Als Mittelwert ergibt sich $|\Delta E_Q| = 2.68 \pm 0.01$ mm/s. Die mittlere Linienbreite ist 0.217 mm/s mit einer Standardabweichung von 0.010 mm/s. Wenn man die Linienbreite der Quelle mit 0.115 mm/s /Amersh/ und die des Absorbers mit 0.097 mm/s annimmt, so verbleibt eine geringfügige Verbreiterung von 0.005 mm/s die von Vibrationen in unserem Kryostaten verursacht sein kann. Sättigungseffekte dürfen keine Rolle spielen, da sie in den Gleichungen (2:19) und (2:20) berücksichtigt sind. Die aus dem Fit resultierenden effektiven Dicken ($t \approx 3.5$) liegen im Bereich dessen, was bei einem Lamb-Mössbauer-Faktor von 0.9 bei 4.2 K und in Anbetracht der geometrischen Dicke erwartet werden darf. Die gefitteten Werte für H_S stimmen bis auf 0.1 T mit den gemessenen überein.

Die Ergebnisse für $\vec{H}_{\text{eff}}$ sind in Tabelle 1-1 aufgelistet. Es gibt mehrere Spektren mit demselben $\vec{H}_{\text{ext}}$ relativ zum Kristallsystem aber unterschiedlichen Orientierungen des γ -Strahls oder verschiedenem H_S . Dies gilt z. B. für die Spektren Nr. 6 bis 10 und Nr. 15 bis 18 in Tabelle 1-1. Diese Spektren wurden unabhängig

voneinander ausgewertet, sie müssen aber jeweils dieselben Werte für $\vec{H}_{\text{eff}}$ liefern. Man kann in Tabelle 1-1 sehen, daß dies in der Tat bis auf ± 0.05 T und etwa $\pm 5^\circ$ erfüllt ist. Dieser Test gibt der vorliegenden Auswertung ein hohes Maß von Vertrauenswürdigkeit. Die genannten Abweichungen geben eine Vorstellung von den Fehlern an den Fitresultaten. Sie schließen den Einfluß von Fehlorientierungen bei der Herstellung und Montage der Proben ein. Die Abweichungen zwischen den Spektren, die bei positiver und negativer Beschleunigung des Antriebs gemessen wurden, ist viel kleiner. Mittelwerte liegen bei $\delta H_{\text{eff}} = 0.01$ T und 1° für die Winkel.

Wenn man die Qualität des Fits mit der Größe χ^2 pro Meßpunkt mißt, so erhält man im Mittel 1.06 für Spektren mit $\vec{H}_{\text{ext}}$ parallel zum γ -Strahl und 1.42 für die senkrechte Konfiguration. Im letzteren Fall wurde die Polarisation der Quelle nicht berücksichtigt. Diese Werte sind in Anbetracht der Linearität des Antriebs und der Tatsache, daß die Isomerieverschiebung einem einfachen Lorentzlinienfit entnommen und dann festgehalten worden ist, sehr befriedigend. Die Qualität des Fits wird in den Bildern 1-1 und 1-2 demonstriert.

2.7 Eindeutigkeit von $\vec{H}_{\text{eff}}$

Mit einem unpolarisiertem γ -Strahl ist es wegen der Symmetrie des EFG-Tensors nicht möglich, zu entscheiden, in welchem Oktanten des EFG-Tensors sich $\vec{H}_{\text{eff}}$ befindet. Alle 8 Richtungen von $\vec{H}_{\text{eff}}$, die sich durch die Spiegelung an den drei Symmetrieebenen des EFG-Tensors ergeben, liefern das gleiche Mössbauerspektrum. Genau genommen stimmt dies nur für den Grenzfall "dünner" Absorber. Beim Durchdringen eines dicken Absorbers ändert sich die Polarisation eines γ -Strahls spürbar und das Mössbauerspektrum wird empfindlicher für die Richtung von $\vec{H}_{\text{eff}}$. Bei den in die-

ser Arbeit verwendeten Proben ist dieser Effekt viel zu schwach, um zwischen allen 8 Möglichkeiten unterscheiden zu können.

Dies ist jedoch möglich, wenn man die Quelle in einem Feld von 1 T polarisiert (siehe Bild 2-2). Zunächst wird (irgend) eine Lösung für $\vec{H}_{\text{eff}}$ aus einem Spektrum mit kleinem H_S ermittelt. Dann spiegelt man $\vec{H}_{\text{eff}}$ an den EFG-Hauptebenen und berechnet die 8 Spektren für großes H_S . Das Ergebnis ist in Bild 2-2 dargestellt. Nun kann man durch den Vergleich mit dem gemessenen Spektrum (mit $H_S \approx 1\text{T}$) die richtige Lösung auswählen.

Manchmal sahen jedoch die Spektren von zwei "Spiegelungen" zu ähnlich aus, um die richtige Lösung auf den ersten Blick zu finden (Beispiel: Nr. 4 und Nr. 8 in Bild 2-2). Dann wurden beide Parametersätze an das experimentelle Spektrum mit großem H_S angefitet. Meist wurde jedoch in beiden Fällen ein sehr gutes χ^2 erzielt, so daß dieses nicht als Entscheidungskriterium herangezogen werden konnte. Es gab jedoch jeweils immer nur ein Spektrum, bei dem die Abweichungen der Fitkurve von den Meßpunkten nicht systematischer Natur waren. Im Beispiel des Bildes 2-2 ist Nr. 8 die richtige Lösung. Mit $\vec{H}_{\text{eff}}$ ist auch das innere Feld $\vec{H}_i = \vec{H}_{\text{eff}} - \vec{H}_{\text{ext}}$ eindeutig bestimmt.

Spektrum Nr. 26 wurde nicht mit einer polarisierten Quelle gemessen. Hier ist $\vec{H}_{\text{eff}}$ nicht eindeutig.

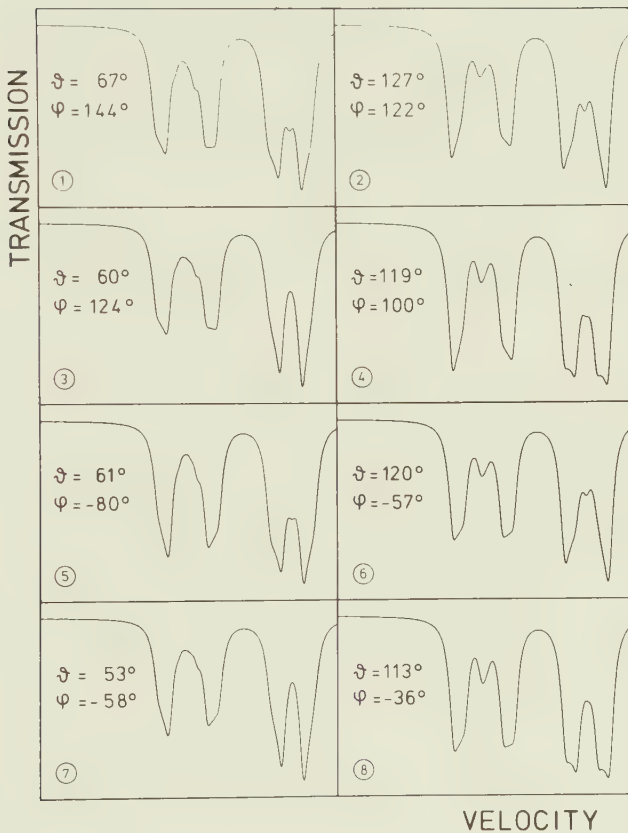


Bild 2-2: Mit den Parametern Nr. 10 in Tabelle 1-1 berechnete Mössbauerspektren. Es sind alle 8 Spektren gezeigt, die durch Spiegelung der eff. Felder an den EFG-Hauptebenen entstehen. Zum Vergleich siehe das gemessene Spektrum in Bild 1-1.

3. Das Ligandenfeldmodell

Die gemessenen Hyperfeinfelder (Kap. 2.6) werden im wesentlichen von den Elektronen der nur teilweise gefüllten 3d-Schale des Fe^{2+} -Ions erzeugt. Die Aufspaltung der energetisch tiefsten elektronischen Zustände und ihre Magnetfeldabhängigkeit wurde mit den FIR-Spektren direkt gemessen (Kap. 1.3 und 1.4). Weitere Informationen über den elektronischen Grundzustand des Fe^{2+} -Ions enthalten auch die bekannten Messungen der spezifischen Wärme /HillSmi/ und der Einkristall-Suszeptibilitäten /OhtsuAK/. Alle diese experimentellen Daten sollen nun gemeinsam interpretiert werden.

Wegen der weitgehend ionischen Bindung im FeAS eignet sich dafür ein Ligandenfeldmodell für den Grundzustandsterm ^5D des Fe^{2+} -Ions. Höhere Terme brauchen wegen ihres energetischen Abstands und ihrer abweichenden Spinmultiplizität, die keine Beimischung zum Grundzustandsterm durch die Ligandenfelder erlauben /ZimmDis/, nicht berücksichtigt zu werden. Es ist im allgemeinen nicht möglich, die elektronischen Energien und Wellenfunktionen, z. B. mit Hilfe von Punktladungs- oder Punktdipol-Modellen, aus den kristallographisch bestimmten Ligandenpositionen mit ausreichender Genauigkeit zu berechnen. Daher müssen die Parameter des Ligandenfeldhamiltonians angefittet werden. Evtl. vorhandene kleine kovalente Anteile in der chemischen Bindung des Fe^{2+} -Ions werden berücksichtigt, indem man Kopplungskonstanten ebenfalls fittet und nicht auf ihre theoretisch berechneten Werte für das freie Ion fixiert.

Da die allgemeine Behandlung des Ligandenfeldproblems für den ^5D -Term mindestens 18 Parameter erfordert, ist man auf sinnvolle Näherungen angewiesen. Zwei häufig angewandte Betrachtungen sind:

- i. Entwicklung des Ligandenfeldhamiltonians nach Termen fallender Symmetrie. Es werden dabei nur so viele Koeffizienten mitgenommen, wie benötigt werden, um die Meßdaten zu erklären. Alle Beiträge niederer Symmetrie werden als vernachlässigbar angesehen. Diesem Verfahren liegt die Vorstellung zugrunde, die Natur strebe nach möglichst hoher Symmetrie. Seine Anwendung auf das FeAS in der üblichen Weise erscheint nicht sinnvoll, da bereits bekannt ist, daß das Ligandenfeld des Fe^{2+} -Ions hier nur eine sehr niedrige Symmetrie besitzt /DoerDip/.
- ii. Die Spinhamiltoniannäherung. Hier beschränkt man sich bei einem Bahnsingulett-Grundzustand auf das tiefstliegende Spinquintett. Diese Beschreibung hat sich für das FeAS zur Interpretation der Mössbauer-Daten bei 4.2 K und der Suszeptibilitäten bewährt /DoerDip/. Bei den FIR-Messungen ergeben sich jedoch die bereits in Kap. 1.4 diskutierten Widersprüche. Außerdem kann man die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung zwischen 4.2 und 300 K nur unter der Annahme einer starken Temperaturabhängigkeit des Ligandenfeldes erklären.

In dieser Arbeit soll daher ein etwas anderer Weg beschritten werden.

3.1 Der elektronische Hamiltonian

Die Liganden des Fe^{2+} -Ions im FeAS sind 6 Wassermoleküle, deren Sauerstoffatome die Ecken eines geringfügig verzerrten Oktaeders besetzen /MontCha/. Das Ligandenfeld besitzt daher einen dominierenden kubischen (oktaedrischen) Anteil. Es bewirkt eine Aufspaltung des ^5D -Terms in ein $^5\text{E}_g$ - und ein $^5\text{T}_{2g}$ -Multiplett (Bild 3-1). Letzteres bildet den Grundzustand. Der energetische Ab-

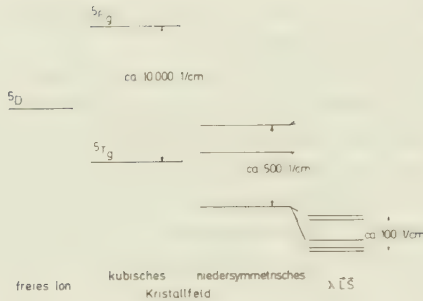


Bild 3-1: Aufspaltung des $5D$ -Grundzustands des Fe^{2+} -Ions unter den genannten Wechselwirkungen.

stand wurde für das $FeAS$ nicht gemessen; man darf aber davon ausgehen, daß er wie bei den anderen Hexaquo-Komplexen in der Gegend von $10\,000\ 1/cm$ liegt. Diese Energie ist groß gegen alle weiteren zu berücksichtigenden Wechselwirkungsenergien. Außerdem sind die hochliegenden E_g -Zustände bei $4.2\ K$ unbesetzt. Daher werden alle folgenden Betrachtungen auf das T_{2g} -Bahntriplett beschränkt. Ligandenfeldanteile niederer Symmetrie heben die Entartung des T_{2g} -Zustands auf. Über ihre relative Stärke und eine evtl. verbleibende Symmetrie werden keine Voraussetzungen gemacht.

Zur Beschreibung des Ligandenfeldhamiltonians H_L werden daher die Energien E' und E'' des 1. und 2. angeregten Bahnzustands (der tiefste Zustand definiert den Nullpunkt) und drei Mischwinkel Ω , Ω' und Ω'' für die Wellenfunktionen benötigt. Als Basis dienen die Wellenfunktionen $d(yz)$, $d(xz)$ und $d(xy)$ /AbraBle/ im Ligandensystem (Kap. 1.1), sie ist also im Kristall fixiert. Die Ω 's sind als Eulerwinkel wie in /DoerDip/ definiert. $R(\Omega, \Omega', \Omega'')$ beschreibt die Transformation vom Ligandensystem ins Hauptachsensystem des Ligandenfeldhamiltonians.

Der Hamiltonian für die übrigen elektronischen Wechselwirkungen lautet /AbraBlé/

$$H_{el} = \lambda \vec{L} \vec{S} + \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \vec{H}_{ext} + H_{ss} \quad (3:1)$$

$\vec{L}$ ist der Bahndrehimpuls- und $\vec{S}$ der Spinoperator. μ_B steht für das Bohrsche Magneton und $\vec{H}_{ext}$ für das von außen angelegte Feld. Der erste Term ist die Spinbahnkopplung. Sie bewirkt im allgemeinen Fall eine Aufspaltung des $^5T_{2g}$ in 15 Zustände. λ ist die Spinbahnkopplungskonstante. Ihr Wert für das freie Ion wurde zu -103 1/cm /Trees51/, bzw. -114 1/cm /BlumWat/ berechnet. Um eine kovalente Reduktion berücksichtigen zu können, ist λ ein Fitparameter.

Der zweite Term ist die Zeeman-Wechselwirkung in der Hülle. Aus Rechenzeitgründen wird der Einfluß des äußeren Magnetfeldes auf die tiefsten 5 Zustände nach Spinbahnkopplung beschränkt. Dies gilt insbesondere auch für die magnetische Hyperfeinwechselwirkung.

Der dritte Term ist die Spin-Spin-Kopplung. Ihr Einfluß auf die Berechnung der Meßgrößen wurde mit einer Kopplungskonstante von 0.18 1/cm /WatBlum/ überprüft. Dabei stellte sich heraus, daß er vernachlässigt werden kann.

3.2 Die Hyperfeinwechselwirkung

Die Energieaufspaltungen infolge der elektronischen Wechselwirkungen liegen (nach Spinbahnkopplung) bei niedriger Ligandenfeldsymmetrie in der Größenordnung von einigen 1/cm. Die Hyperfeinwechselwirkung mit dem Kern ^{57}Fe erreicht jedoch nur etwa 0.01 1/cm. Damit ist der Einfluß des Kerns auf die Hüllenzustände vernachlässigbar. Für alle in dieser Arbeit besprochenen

Experimente mit Ausnahme der Mössbauerspektren spielt also die Hyperfeinwechselwirkung keine Rolle.

Zur Berechnung der Mössbauerspektren kann man unter diesen Umständen effektive Hyperfeinfelder einführen, die als von der Hülle erzeugt betrachtet werden. Die von ihnen bewirkte Aufspaltung der Kernniveaus wird im Mössbauerspektrum gemessen (Kap. 2).

Diese effektiven Hyperfeinfelder sind der EFG-Tensor V_{pq} ($p, q = x, y, z$) und das effektive Feld $\vec{H}_{\text{eff}}$.

Beim high-spin Fe^{2+} liefern die 3d-Elektronen der eigenen Hülle den dominierenden Beitrag zum EFG-Tensor /Ingalls/.

$$V_{pq} \propto L_{pq} \quad \text{wobei}$$

$$L_{pq} = (1/2)(L_p L_q + L_q L_p) - (1/3)L(L+1) \delta_{pq}. \quad (3:2)$$

Der Gitterbeitrag ist im allgemeinen klein /NoziKap/ und wird hier vernachlässigt, soweit er nicht proportional zum Valenzbeitrag ist /Ingalls/.

$\vec{H}_{\text{eff}}$ ist die Summe von vier Beiträgen /Bleaney/:

- i. dem äußeren Feld $\vec{H}_{\text{ext}}$ ("eigentlicher" Kern-Zeemaneffekt)
- ii. dem Bahnbeitrag $\vec{H}_L = h_L \vec{L}$
- iii. dem Fermi-Kontaktterm $\vec{H}_C = h_C \vec{S}$
- iv. dem Spin-Dipol-Beitrag $\vec{H}_{SD} = (1/14)h_L [\vec{L}\vec{S}]$; wobei
 $(\vec{L})_{pq} = L_{pq} \quad (p, q = x, y, z).$

Für das freie Ion wurde die Konstante h_L für die 3d-Elektronen zu -59.8 T und bei Berücksichtigung aller Elektronen zu -57.5 T /FreeWat/ berechnet. Für h_C ergibt sich 27.5 T /WatFree/. Um die kovalente Reduktion zu ermöglichen, sind beide Größen Fitparameter.

3.3 Berechnung der theoretischen Werte für die Meßgrößen

Der Rechengang ist in Bild 3-2 schematisch dargestellt. Es wird zunächst die Matrix $H_L/\lambda + \vec{L}\vec{S}$ diagonalisiert. Dazu werden die Energie-Eingabeparameter E' und E'' in Einheiten von λ angegeben. Dies hat den Vorteil, daß bei einer Variation von λ nicht die ganze 15×15 Ligandenfeldmatrix erneut diagonalisiert werden muß. Damit sind die Energieeigenwerte E_i des Systems (ohne Magnetfeld) bekannt. Sie erlauben die Berechnung der Linienpositionen im Nullfeld-FIR-FT-Spektrum und des Temperaturverlaufs der spezifischen Wärme (Berechnung siehe Anhang C von /DoerDip/).

Die Eigenfunktionen sind Linearkombinationen von Produkten der d-Bahnwellenfunktionen mit den Spinwellenfunktionen zu $S = 2$. Daraus ergeben sich die $\vec{L}$ - und $\vec{S}$ -Matrizen. Für die magnetische

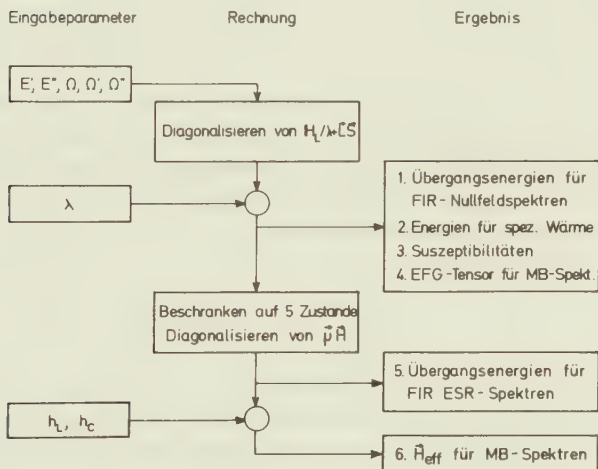


Bild 3-2: Flußdiagramm der Ligandenfeldrechnung (siehe Kap. 3).

Suszeptibilität gilt dann (/DoerDip/ Anhang D; ersetze $\mu_B g \vec{S}$ durch $\vec{\mu}$) mit $\vec{\mu} = \mu_B(\vec{L} + 2\vec{S})$

$$\chi_{pq} = \sum_{n \neq k} \sum B_n \frac{\langle n | \mu_p | k \rangle \langle k | \mu_q | n \rangle}{(E_n - E_k)} \quad (p, q = x, y, z) \quad (3:3)$$

Die Indices n und k zählen die elektronischen Zustände(max. 15). B_n ist der Boltzmannfaktor des n-ten Zustands.

Der EFG-Tensor wird nach Formel (3:2) berechnet. Da bei den Mössbauerspektren des FeAS der Grenzfall schneller Relaxation erfüllt ist, muß der thermische Mittelwert über alle Zustände gebildet werden.

Der Einfluß des äußeren Magnetfeldes wird in Störungsrechnung für die tiefsten 5 Zustände behandelt. Bei einer Einführung von $\vec{\mu}_{\text{ext}}$ in die o. g. 15 x 15 Matrix wäre diese nicht mehr reell, sondern allgemein komplex. Dies bedeutet eine beträchtliche Verlängerung der Rechenzeit, die für das Fitprogramm nicht mehr erträglich ist.

Die sich nun (mit $\vec{H}_{\text{ext}}$) ergebenden Energieeigenwerte definieren die Linienpositionen in den FIR ESR-Spektren. Die entsprechenden $\vec{L}$ - und $\vec{S}$ -Matrizen gehen in $\vec{H}_{\text{eff}}$ ein (siehe Kap. 3.2). Auch hier zeigt das Mössbauerspektrum wegen der schnellen Relaxation den thermischen Mittelwert über alle 5 Zustände.

3.4 Startwerte für die Parameter

Das in Kap. 3.1 und 3.2 entwickelte Ligandenfeldmodell für das FeAS enthält 8 anzupassende Parameter (E' , E'' , Ω , Ω' , Ω'' , λ , h_L und h_C). Dies ist angesichts der Komplexität des Problems und des Fehlens jeglicher Symmetrieanahmen eine bemerkenswert niedrige Anzahl. Andererseits ist jedoch ein blindes Abrastern ei-

nes 8-dimensionalen Parameterraumes selbst mit großen Schrittweiten auch auf einer Großrechenanlage nicht realisierbar. Daher sollen nun mit physikalischen Argumenten und Näherungsbetrachtungen Schätzwerte oder sinnvolle untere und obere Schranken für die Parameter gefunden werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung zwischen 4.2 und 300 K und die Übergangsenergien, die im FIR-FT-Spektrum gemessen werden, hängen von E' , E'' und λ ab /Zimm75/. Dies ermöglicht eine Abschätzung der genannten Parameter. Genaue Werte dürfen jedoch nicht erwartet werden, da mit einer leichten Temperaturabhängigkeit des Ligandenfeldes gerechnet werden muß. Außerdem konvergiert der Fit nur schlecht, so daß für E' und E'' nur Bereiche angegeben werden können. Das Verhältnis E''/E' ist jedoch in allen Fällen etwa 2.2. Man erhält folgende Werte:

$E' = 190 \dots 270 \text{ 1/cm}$, $E'' = 440 \dots 580 \text{ 1/cm}$ und $\lambda \approx 90 \text{ 1/cm}$.

Da der EFG-Tensor bekannt ist, können die Mischwinkel Ω und Ω' des Bahngrundzustands mit Hilfe eines stark vereinfachenden Modells /ZimDoer/, das die Spinbahnkopplung vernachlässigt, berechnet werden. Auch dies kann nur eine Abschätzung sein, da die Spinbahnkopplung selbstverständlich einen spürbaren Einfluß auf das elektronische System hat. Da zunächst nicht bekannt ist, welchem der beiden Eisenplätze der EFG zugeordnet werden soll, erhält man zwei Sätze von Ω 's (siehe Kap. 2.6). Für

$\Psi = 15^\circ$ ergibt sich $\Omega = 167^\circ$ und $\Omega' = 51^\circ$ bzw. für

$\Psi = 195^\circ$ entsprechend $\Omega = 150^\circ$ und $\Omega' = 42^\circ$.

Die Spinhamiltonian-Auswertung in /DoerDip/ erlaubt auch eine Abschätzung von Ω'' . Die Drehmatrix vom Ligandensystem ins Hauptachsensystem des g-Tensors enthält nämlich ebenfalls die Winkel Ω , Ω' und Ω'' /Zimm75/. Es kann jedoch nicht zwischen dem 1. und 2. angeregten Bahnzustand unterschieden werden /DoerDip/, so daß man für Ω'' ein zweideutiges Ergebnis erhält:

$\Omega = 128^\circ$, $\Omega' = 42^\circ$ und $\Omega'' = 68^\circ$ oder $\Omega'' = 158^\circ$.

Beide Lösungen gehören zu der Eisenplatzzuordnung entsprechend $\Psi = 195^\circ$, die in der Spinhamiltonian-Auswertung als richtig identifiziert wurde. Auch Gill und Ivey /GillIve/ finden mit konventionellen ESR-Messungen an Mn^{2+} in FeAS diese Zuordnung. Die Ligandenfeldrechnung der vorliegenden Arbeit zeigt ebenfalls, daß die magnetischen Daten mit $\Psi = 15^\circ$ nicht erklärt werden können. Daher wird diese Lösung im folgenden ausgeschlossen. Alle in dieser Arbeit genannten Werte für Hyperfeinfelder gehören zum Eisenplatz in der Mitte der Seitenfläche -ab- der Elementarzelle (Kap. 1, /MontCha/). Dies gilt auch für das FeKS (Kap. 4).

Bei h_L und h_C darf man annehmen, daß sie wie bei den anderen Fe-II-hexaquo-Komplexen um bis zu 20 % ggü. den Werten für das freie Ion reduziert sind /SpieDN/.

3.5 Das Fitergebnis

Mit einem Computerprogramm wurden die 8 Parameter variiert, um eine möglichst gute Anpassung an folgende Daten zu erhalten:

- i. 2 Aufspaltungsenergien der Spinzustände, erhalten aus einem Nullfeld-FIR-FT-Spektrum (Kap. 1.3)
- ii. 7 magnetfeldabhängigen Aufspaltungsenergien der Spinzustände, erhalten aus FIR ESR-Spektren (Kap. 1.4)
- iii. dem EFG bei 4.2 K (ΔE_Q , η , Orientierung), erhalten aus Mössbauerspektren (Kap. 2)
- iv. 16 Werten für $\vec{H}_{\text{eff}}$ (davon 13 mit Richtung), erhalten aus

Mössbauerspektren (Kap. 2)

- v. Einkristall-Suszeptibilitäten bei 6 Temperaturen zwischen 1.5 und 20 K. Für jede Temperatur bestehen die Daten aus den 3 Hauptwerten χ_{xx} , χ_{yy} und χ_{zz} und einem Winkel für die Orientierung.

Die Fitprozedur konvergierte bei insgesamt sehr befriedigender Anpassung an die Meßdaten, wie in Kap. 3.6 noch im Detail erläutert werden wird, auf den Datensatz

$$E' = 221 \text{ 1/cm}, E'' = 487 \text{ 1/cm}, \Omega = 139^\circ, \Omega' = 41^\circ, \Omega'' = 152^\circ, \\ \lambda = -88.4 \text{ 1/cm}, h_L = -52.9 \text{ T und } h_C = 26.8 \text{ T}.$$

Der Fehler an den Parametern wurde abgeschätzt, indem sie einzeln soweit variiert werden, bis eine signifikante Verschlechterung der Anpassung auftrat. Dies entspricht etwa einer Erhöhung der mittleren Abweichung zwischen Theorie und Experiment von 10 bis 15 %. Dieses Verfahren ergibt

$$\Delta E' = 2 \text{ 1/cm}, \Delta E'' = 3 \text{ 1/cm}, \Delta \Omega = 2^\circ, \Delta \Omega' = 1^\circ, \Delta \Omega'' = 3^\circ, \\ \Delta \lambda = 0.5 \text{ 1/cm}, \Delta h_L = 0.5 \text{ T und } \Delta h_C = 0.2 \text{ T}.$$

Korrelationen zwischen den Parametern sind dabei noch nicht erfaßt. Um dies zu tun, werden alle Parameter jeweils einzeln ausgelenkt, festgehalten und alle anderen frei gefittet. Es wurde beobachtet, wie weit man einen Parameter unter diesen Umständen auslenken darf, um die oben erwähnte Toleranzgrenze der Fitqualität nicht zu überschreiten. Dabei ergeben sich zwei starke Korrelationen:

- i. Die $h_L - h_C$ Korrelation.

Man kann unter Beibehaltung des Verhältnisses $h_L/h_C \approx -1.97$ h_L um $\pm 5 \text{ T}$ und entsprechend h_C um $\pm 2.5 \text{ T}$ variieren.

ii. Die $E' - E''$ Korrelation.

Hier ist es zulässig, E'' um +45 und -25 l/cm auszuweichen, wenn das Verhältnis $E''/E' \approx 2.2$ erhalten wird.

In beiden Fällen sind praktisch nur die genannten Parameterpaare von der Korrelation betroffen. Die anderen Parameter werden meist um weniger als den doppelten Δ -Fehler (s. o.) verändert. Alle übrigen Korrelationen bewirken Veränderungen um weniger als den doppelten Δ -Fehler.

3.6 Vergleich mit den Meßwerten

i. Mössbauerspektren

Der EFG wird sehr gut reproduziert (siehe Tabelle 3-1). Die Quadrupolaufspaltung wurde unter der Annahme $\Delta E_{Q,\max} = 4.5 \text{ mm/s}$ berechnet. Ein Gitterbeitrag wurde nicht berücksichtigt. In der Literatur existieren seit langem widersprüchliche Werte für $\Delta E_{Q,\max}$ /Ingal69/ bzw. das ihr zugrundeliegende Kernquadrupolmoment von ^{57}Fe . Sollte sich herausstellen, daß man für $\Delta E_{Q,\max}$

	Experiment	Rechnung	Diff.
ΔE_Q	-2.68 $\pm$ 0.01 mm/s	-2.68 mm/s	0
η	0.81 $\pm$ 0.15	0.82	0.01
V_{xx}	-0.308, -0.131, 0.942	-0.303, -0.135, 0.943	1.6
V_{yy}	0.785, 0.525, 0.330	0.766, 0.555, 0.325	0.6
V_{zz}	-0.538, 0.841, -0.059	-0.568, 0.820, -0.066	2.4

Tabelle 3-1: Vergleich der Mössbauer-Ergebnisse für den EFG des FeAS mit der Ligandenfeldrechnung. Die Lage der EFG-Hauptachsen im Kristallsystem ist durch Richtungskosinus angegeben.

einen anderen Wert annehmen muß (z. B. 5 mm/s), so können die Daten im vorliegenden Modell unter der Annahme eines zum Valenzbeitrag proportionalen Gitter-EFG (z. B. $\Delta E_{Q, \text{lat}} = -0.5 \text{ mm/s}$) erklärt werden.

Die Resultate für die effektiven Felder werden in den Bildern 3-3 und 3-4, sowie Tabelle 3-2 verglichen. Auch hier ist die Übereinstimmung im allgemeinen gut. Nur bei den Spektren mit $\vec{H}_{\text{ext}}$ etwa senkrecht zur (201)-Fläche treten Abweichungen von 0.3

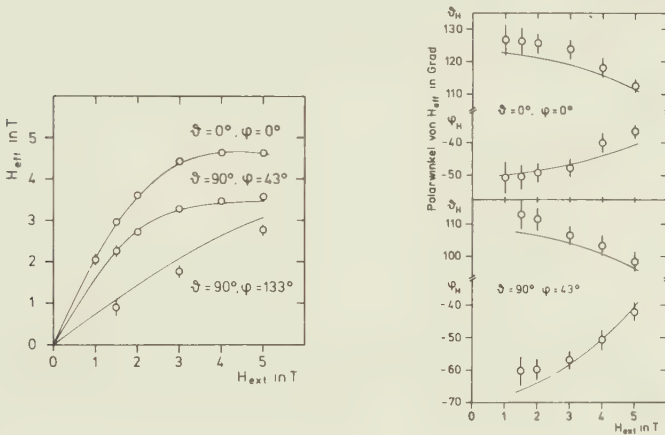


Bild 3-3 (links): Betrag des effektiven Hyperfeinfeldes als Funktion des äußeren Magnetfeldes für das FeAs bei 4.2 K. Die unterschiedlichen Richtungen des äußeren Feldes sind durch Polarwinkel (ϑ ; φ) im Kristallsystem angegeben. Die Fitkurve zeigt das Ergebnis der Ligandenfeldrechnung von Kap. 3.

Bild 3-4 (oben rechts): Richtung des effektiven Hyperfeinfeldes als Funktion des äußeren Magnetfeldes für das FeAs bei 4.2 K. Die unterschiedlichen Richtungen des äußeren Feldes sind durch Polarwinkel (ϑ ; φ) im Kristallsystem angegeben. Die Fitkurve zeigt das Ergebnis der Ligandenfeldrechnung von Kap. 3.

Nr.	äußeres Feld			gem. eff. Feld			err. eff. Feld			Abweich.	
	T	ϑ	φ	T	ϑ_H	φ_H	T	ϑ_H	φ_H	T	
1	1.0	0	0	2.05	127	-51	2.02	123	-50	0.03	4
2	1.5	0	0	2.96	126	-51	2.92	122	-49	0.04	5
3	2.0	0	0	3.61	126	-49	3.58	121	-49	0.03	5
4	3.0	0	0	4.42	124	-48	4.36	119	-47	0.06	5
5	4.0	0	0	4.65	112	-40	4.63	116	-44	0.02	4
6	5.0	0	0	4.64	113	-36	4.61	111	-41	0.03	4
7	1.5	90	43	2.25	113	-60	2.30	107	-66	0.05	8
8	2.0	90	43	2.72	111	-60	2.75	107	-64	0.04	6
9	3.0	90	43	3.28	106	-57	3.26	104	-58	0.02	3
10	4.0	90	43	3.46	103	-51	3.41	101	-50	0.05	3
11	5.0	90	43	3.58	98	-42	3.46	96	-40	0.12	3
12	5.0	90	17	4.16	86	-51	3.86	90	-52	0.30	4
13	1.5	90	133	0.90			1.10			0.20	
14	3.0	90	133	1.77			2.08			0.31	
15	5.0	90	133	2.78	165	173	3.06	166	-74	0.28	24
16	5.0	90	107	2.79			2.94			0.15	

Tabelle 3-2: Vergleich der Mössbauer-Ergebnisse für das eff. Feld im FeAS mit der Ligandenfeldrechnung. ϑ und φ sind jeweils Polarwinkel im Kristallsystem, gemessen in Grad. Bei den Richtungen 13, 14 und 16 konnte die Orientierung des eff. Feldes nicht oder nicht eindeutig bestimmt werden (siehe Kap. 2).

T beim Betrag und von 24° in den Richtungen von $\vec{H}_{\text{eff}}$ auf. Dies sollte einerseits nicht überbewertet werden; denn

- gerade bei dieser Richtung zeigt das Mössbauerspektrum nur sehr schlecht aufgelöste Linien. Die Parameter sind dann so stark korreliert, daß eine Änderung von $\vec{H}_{\text{eff}}$ um 10° bei etwas schlechterer Anpassung noch akzeptiert werden könnte;

- bei dieser Richtung ist das Ligandenfeldmodell sehr empfind-

lich auf kleine Änderungen von $\vec{H}_{\text{ext}}$. Eine Änderung von 4° , die z. B. durch eine Fehljustage beim Einbau entstanden sein könnte, hat eine Verdrehung von $\vec{H}_{\text{eff}}$ von 13° zur Folge.

Andererseits treten die Diskrepanzen aber bei mehreren Mössbauer-spektren auf, so daß sie doch als signifikant angesehen werden müssen. Hier zeigen sich offenbar die Grenzen des Modells.

ii. FIR-Messungen

Die Aufspaltungen der tiefsten 3 Spinzustände und ihre Magnetfeldabhängigkeit werden vom Ligandenfeldmodell ausgezeichnet wiedergegeben (siehe Tabellen 3-3 und 3-4, sowie Bild 3-5). Für die tiefsten 5 Zustände werden die Energien

0 1/cm, 6.41 1/cm, 29.04 1/cm, 94.01 1/cm und 99.17 1/cm

berechnet.

Damit sind im FIR-FT-Spektrum (Bild 1-7) Absorptionslinien auch bei 87.6 1/cm, 92.8 1/cm und 94.0 1/cm zu erwarten. Das Ligandenfeldmodell ergibt dafür unter den in Kap. 1.4 genannten Voraussetzungen größenordnungsmäßig gleiche Intensitäten wie für die Linien bei 22.7 1/cm und 29.1 1/cm. Entsprechende Strukturen treten jedoch im Spektrum nicht auf.

Übergang	Experiment	Rechnung
1 $\rightarrow$ 3	29.1 $\pm$ 0.1 1/cm	29.04 1/cm
2 $\rightarrow$ 3	22.7 $\pm$ 0.1 1/cm	22.63 1/cm

Tabelle 3-3: Vergleich der Linienpositionen im Nullfeld-FIR-FT-Spektrum mit der Ligandenfeldrechnung.

Nr.	Übergang von nach	Richt. v. $\vec{H}_{\text{ext}}$		$ \vec{H}_{\text{ext}} $ T	Energie gem. 1/cm	Energie err. 1/cm
1	1 2	55	90	1.32	8.18 -0.08	8.10
2	1 2	0	0	1.88	8.18 -0.06	8.22
3	1 3	55	90	2.37	31.25 +0.06	31.37
4	2 3	55	90	1.25	21.81 +0.07	21.91
5	2 3	55	90	0.87	22.23 -0.05	22.21
6	2 3	55	90	1.65	21.32 -0.04	21.30
7	2 3	55	90	2.47	20.08 -0.05	20.07

Tabelle 3-4: Vergleich der FIR ESR-Resonanzen mit der Ligandenfeldrechnung. ϑ und φ sind Polarwinkel im Kristallsystem. Der dominierende Fehler tritt eigentlich bei der Bestimmung der Feldstärke auf. Aus rechentechnischen Gründen wurde er auf die Übergangsenergie umgelegt.

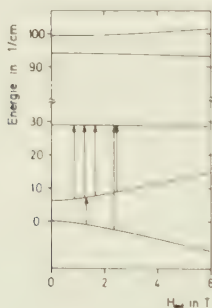


Bild 3-5: Aufspaltung des Grundzustand-Quintetts des Fe^{2+} -Ions im FeAs im äußeren Feld senkrecht zur (110)-Fläche nach der Ligandenfeldrechnung. Die gefundenen Resonanz-Übergänge (Kap. 1.4) sind mit Pfeilen eingetragen.

Kontrollrechnungen ergeben, daß sich die Energie des oberen Dubletts durchaus um ca. 5 1/cm ändern kann, ohne die Anpassung an die übrigen Daten signifikant zu ändern, wenn man die E_g -Zustände bei 10 000 1/cm berücksichtigt. Es darf daher spekuliert werden, ob sich die gesuchten Linien unter den Strukturen bei 78 und 84 1/cm verbergen oder ob die scharfe Linie bei 95 1/cm elektronischen Ursprungs ist. Die Intensität der letzteren darf wegen des dort sehr intensiven Untergrunds der Breitbandabsorption nicht unterschätzt werden. Im Peak werden fast die Hälfte der Restintensität absorbiert. Die Berücksichtigung der E_g -Zustände im Fit erfordert die Einführung neuer Parameter und eine Vervielfachung des Rechenzeitaufwands. Dies erscheint angesichts der in diesem Bereich unsicheren experimentellen Daten nicht gerechtfertigt.

iii. Magnetische Suszeptibilitäten /OhtsuAK/

Die Meßpunkte im Bild 3-6 wurden einer Fotokopie von Fig.3 der Arbeit /OhtsuAK/ entnommen. Dort sind die Werte von χ_1 und χ_3 vertauscht (siehe Fußnote in /Ingal68/). Über Meßfehler liegen keine Angaben vor. Die abgelesenen Meßwerte erfüllen die Bedin-

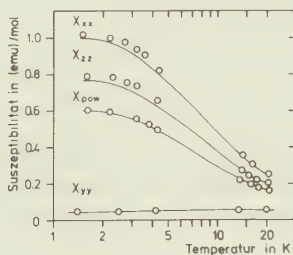


Bild 3-6: Magnetische Suszeptibilität des FeAs nach /OhtsuAK/. Die Fitkurve zeigt das Ergebnis der Ligandenfeldrechnung.

gung $x_{\text{pow}} = (1/3)(x_{xx} + x_{yy} + x_{zz})$ nicht. Unter diesen Umständen ist die Übereinstimmung mit der Ligandenfeldrechnung sehr befriedigend. Der Winkel zwischen der x-Achse des Kristallsystems und x_{xx} wird zu ca. 61° berechnet (Ohtsuka: 56°). Er hängt fast nicht von der Temperatur ab.

iv. Spezifische Wärme /HillSmi/

Hill und Smith bestimmen die spezifische Wärme C_S , die durch die Besetzung der elektronischen Zustände des Fe^{2+} -Ions entsteht (Schottky-Anomalie), für das FeAS als Differenz der spezifischen Wärmen von FeAS und dem isomorphen, aber diamagnetischen ZnAS (Zinkammoniumsulfat). Dies setzt voraus, daß in den beiden Substanzen alle nichtelektronischen Anregungen, die bis 30 K möglich sind, identisch sind. Die FIR-FT-Spektren von FeAS und MgAS (Kap. 1.3) zeigen jedoch bereits im Bereich von 40 $1/\text{cm}$ kräftige Absorption nichtelektronischen Ursprungs, die für beide Materialien verschieden sind. Da außerdem viele Schwingungsmoden nicht durch FIR-Strahlung angeregt werden können /Hellweg/, kann nicht ausgeschlossen werden, daß noch weitere Unterschiede bestehen. Man muß also befürchten, daß o. g. Differenzmethode nur im Bereich sehr tiefer Temperaturen zuverlässige Werte für C_S liefert. In der Tat zeigt Bild 3-7 auch nur bis ca. 8 K eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen von Hill und Smith und der vorliegenden Ligandenfeldrechnung.

v. Neutronenanregung /SvarOtn/

Svare und Otnes finden mit inelastischer Neutronenstreuung den ersten angeregten elektronischen Zustand des FeAS bei 6.5 $1/\text{cm}$. Die Ligandenfeldrechnung liefert 6.41 $1/\text{cm}$.

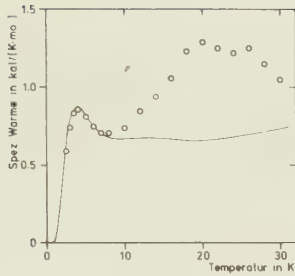


Bild 3-7: Spez. Wärme durch die Besetzung der elektronischen Zustände des Fe^{2+} -Ions im FeAS nach /HillSmi/. Die Fitkurve zeigt das Ergebnis der Ligandenfeldrechnung. Zu den Abweichungen bei Temperaturen über 10 K siehe die Diskussion in Kap. 3.6.

4. Das FeKS und seine Relaxationsspektren

Als zweites Beispiel für eine Einkristall-Ligandenfeldstudie einer high-spin Fe-II-Verbindung soll nun das zum FeAS isomorphe FeKS untersucht werden. Das FeKS ist bisher bezüglich seines elektronischen Grundzustands weitaus weniger intensiv analysiert worden als das FeAS (/GrubDip/ und Zitate darin, /RajChaP/). Dem Autor sind aus der Literatur keine Messungen bei He-Temperatur bekannt.

Da innerhalb der isomorphen Reihe der Tutton-Salze die Positionen der 6 Wasser-Liganden des Eisens nur leicht differieren, darf man auch nur etwas unterschiedliche Ligandenfelder am Eisen erwarten. Dies wird in ESR-Untersuchungen von Mn^{2+} -Ionen in verschiedenen Tutton-Salzen bestätigt /Jain77/. Auch die Ergebnisse der Auswertung der Einkristall-Mössbauerspektren des FeKS ohne äußeres Feld (Details in Kap. 4.1) entsprechen ganz diesen Erwartungen. Die Größe und die Temperaturabhängigkeit zwischen 4.2 und 300 K der Quadrupolaufspaltung (Bild 4-1) ähneln sehr den Verhältnissen beim FeAS. Damit sind auch ähnliche Werte für E' ,

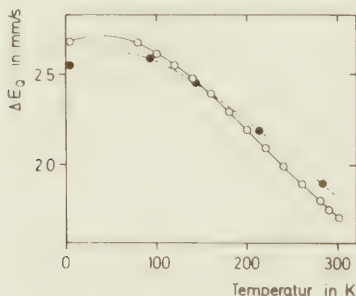


Bild 4-1: Quadrupolaufspaltung als Funktion der Temperatur für das FeAS /RöckZul/ (Kreise) und das FeKS (Punkte). Die Meßpunkte sind mit Sichtlinien verbunden.

E'' und λ zu erwarten (vgl. Kap. 3.4). Beim Intensitätstensor zeigen sich ebenfalls keine gravierenden Unterschiede. Dies deutet auf vergleichbare Werte für die Mischwinkel Ω , Ω' und Ω'' bei den beiden Substanzen hin.

Im Gegensatz dazu zeigen sich jedoch bei den Einkristall-Mössbauerspektren des FeKS im äußeren Feld (Bild 1-4 und 1-5) neben einigen Parallelen auch bemerkenswerte Unterschiede zum FeAS:

- i. Die magnetische Aufspaltung (H_{eff}) ist etwa dreimal so groß.
- ii. Die Linien sind teilweise stark verbreitert.
- iii. Die Linienverbreiterung hängt von $\vec{H}_{\text{ext}}$ ab und bevorzugt bestimmte Linien.
- iv. Die Linienbreiten verdoppeln sich etwa bei Erwärmung von 4.2 auf 10 K. Bei 20 K sind sie jedoch wieder schmaler als bei 4.2 K (Bild 1-6). Die temperaturabhängigen Messungen wurden nur für eine Kristallrichtung ausgeführt.

Es treten jedoch keine Anzeichen dafür auf, daß die Spektren mehr Strukturen als das gewohnte Einkristall-Oktett enthalten.

Nach dem Ausschluß experimenteller Fehler bleiben bei Einkristallspektren nur zwei Ursachen für Linienverbreiterungen:

- i. Streuungen der Kernortparameter
- ii. Relaxation.

Die Beschreibung der Linienverbreiterung als Folge von Streuungen der Kernortverhältnisse ist nur unter ungewöhnlichen Annahmen möglich. Dagegen ist sie als Folge von Relaxationserscheinungen durchaus verständlich. Man kann folgende Vorstellung entwickeln:

Das Fe^{2+} im FeKS habe etwa die gleichen elektronischen Zustände wie im FeAS (s.o.). Die Relaxation dieser Zustände sei bei 4.2 K und den verwendeten Magnetfeldern langsamer als der Grenzfall schneller Relaxation. Da dann bei 4.2 K fast nur der Grundzustand besetzt ist, hat die Relaxation keinen großen Einfluß auf das Mössbauerspektrum. Man erhält nur eine mäßige Verbreiterung der Linien.

Bei 10 K seien die Relaxationsraten nur so wenig angestiegen, daß immer noch nicht der Grenzfall schneller Relaxation erfüllt ist. Da nun aber der erste angeregte Zustand bereits kräftig bevölkert ist, gibt es starke Relaxationsverbreiterungen im Mössbauerspektrum.

Bei 20 K schließlich sei der Grenzfall schneller Relaxation fast erfüllt, so daß bei dieser Temperatur nur noch geringe Linienverbreiterungen auftreten.

Der verbleibende Teil dieses Kapitels soll dafür verwendet werden, die eben entwickelte Vorstellung wenigstens qualitativ zu bestätigen.

Dazu braucht man jedoch detaillierte Kenntnisse sowohl über die elektronischen Zustände des Fe^{2+} -Ions im FeKS als auch über deren Relaxationseigenschaften. Beides ist bisher unbekannt. Eine simultane Bearbeitung des Ligandenfeld- und Relaxationsproblems ist unübersichtlich und sehr rechenzeitaufwendig. Der Bedarf an Computerzeit übersteigt den der Ligandenfeldauswertung (Kap. 2 und 3) um Größenordnungen. Dieser Weg erscheint daher unrealistisch.

Wir müssen uns auf eine schrittweise und genäherte Betrachtung beschränken. Zuerst soll das Ligandenfeldproblem genau wie bei den Mössbauerspektren des FeAS gelöst werden (Kap. 2 und 3). Dabei werden Relaxation und Linienverbreiterung ignoriert. Diese

Näherung ist sinnvoll, da man davon ausgehen darf, daß auch beim FeKS bei 4.2 K fast ausschließlich (90 %) der Grundzustand des Fe^{2+} -Ions besetzt ist. Damit werden die Mössbauerspektren nur wenig von der Relaxation beeinflusst und die Annahme schneller Relaxation in der Auswertung hat keine so große Bedeutung. Im Grenzfall langsamer Relaxation würde der zu 10 % besetzte erste angeregte Zustand ein eigenes Subspektrum mit max. 8 Linien und 10 % der Gesamtintensität beitragen. In den gemessenen Spektren gibt es dafür keine Anzeichen. Die Relaxationsraten sind also schneller und können so nicht sehr weit vom Grenzfall schneller Relaxation entfernt sein.

Im zweiten Schritt sollen dann die Relaxationerscheinungen in den Mössbauerspektren mit einem stochastischen Modell nach Blume /Blume68/ beschrieben werden. Dabei wird angenommen, daß der Mössbauerkern den Hyperfeinfeldern der beiden elektronischen Zustände im zeitlichen Wechsel ausgesetzt ist. Das Flippen zwischen den beiden Hyperfeinverhältnissen erfolgt statistisch. Dieses Modell hat sich zur Berechnung von Mößbauerspektren bei zeitabhängiger Hyperfeinwechselwirkung bereits vielfach bewährt /SriBhIT/Dattagu/.

Die Hyperfeinfeldern der elektronischen Zustände sind aus der Ligandenfeldauswertung (erster Schritt) näherungsweise bekannt. Der einzige unbekannte, noch zu variierende, Parameter bei der Berechnung von Relaxationsspektren ist dann nur noch die Fluktuationsrate der elektronischen Zustände.

Das stochastische Modell enthält keine Beschreibung des Relaxationsmechanismus. Man kann aber indirekt Schlußfolgerungen aus der Temperaturabhängigkeit der Fluktuationsraten ziehen.

Angesichts der gemachten Näherungen darf bei der Behandlung der Mössbauerspektren des FeKS keinesfalls die beim FeAS erreichte Präzision erwartet werden. Es ist jedoch ein wichtiges Ziel,

alle oben erwähnten Besonderheiten beim FeKS (i. bis iv.) wenigstens qualitativ zu erklären.

4.1 Die Hyperfeinfelder

Zur Bestimmung der Hyperfeinfelder des Fe^{2+} -Ions im FeKS wurde das gleiche Verfahren verwendet wie für das FeAS (Kap. 2). Um die Linienverbreiterungen zu erfassen, wurde für jede Linie ein unabhängiger Breitenparameter mitgefittet. Zur eindeutigen Bestimmung der Richtungen von $\vec{H}_{\text{eff}}$ dienten wieder Spektren, die mit einer in ca. 1 T polarisierten Quelle gemessen waren. Die Unterscheidungsmöglichkeiten waren jedoch nicht ganz so klar wie beim FeAS.

Bei allen Spektren konnte eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreicht werden. Der mittlere χ^2 -Wert liegt bei 1.14. Dies ist allerdings angesichts der großen Zahl von 13 (14 mit H_S) gefitteten Parametern nicht zu stark zu werten. Bei 4.2 K treten Linienbreiten zwischen natürlicher Breite (ca. 0.21 mm/s) und 0.55 mm/s auf. Für die ($\bar{2}01$)-Probe wurden auch Spektren bei höherer Temperatur gemessen. Bei 10 K und 3 T hat die breiteste Linie (links außen) eine Breite von 0.63 mm/s, bei 5 T sogar 0.95 mm/s. Bei 20 K ist sie jedoch wieder auf 0.4 mm/s abgesunken. Die übrigen Ergebnisse sind in den Tabellen 4-1 und 4-2 zusammengefaßt.

4.2 Das Ligandenfeld

Das FeKS wird durch das gleiche Ligandenfeldmodell beschrieben wie das FeAS. Als experimentelle Daten für den Fit stehen nur die Mössbauerergebnisse (Tabelle 4-1 und 4-2) zur Verfügung.

	Experiment	Rechnung	Diff.
ΔE_Q	$+2.55 \pm 0.03 \text{ mm/s}$	$+2.53 \text{ mm/s}$	0.02
η	0.7 ± 0.2	1.0	0.3
V_{xx}	-0.287, -0.111, 0.952	-0.163, -0.233, 0.959	10°
V_{yy}	0.362, -0.932, 0.0	0.540, -0.834, -0.111	13°
V_{zz}	0.887, 0.344, 0.307	0.826, 0.499, 0.262	10°

Tabelle 4-1: Vergleich der Mössbauer-Ergebnisse für das FeKS bei 4.2 K mit der Ligandenfeldrechnung. Die Lage der EFG-Hauptachsen ist durch Richtungskosinus im Kristallsystem angegeben.

äußeres Feld			H_S	gem. eff. Feld			err. eff. Feld			Abweich.	
T	ϑ	φ		T	ϑ_H	φ_H	T	ϑ_H	φ_H	T	$^\circ$
0.5	0	0	0.00	3.8	135	-65	3.6	130	-81	0.12	13
1.5	0	0	0.03	10.0	137	-61	9.5	130	-81	0.52	16
3.0	0	0	0.06	13.7	134	-63	13.4	129	-80	0.24	14
5.0	0	0	0.14	13.1	132	-60	13.9	129	-78	0.79	14
5.0	0	0	1.08	13.2	131	-61					
1.5	90	15	0.00	3.8	117	-82	3.7	111	261	0.08	17
3.0	90	15	0.00	6.9	119	-81	6.7	111	261	0.20	18
5.0	90	15	0.14	9.3	118	-79	9.2	110	260	0.03	21
5.0	90	15	1.05	9.1	117	-80					
1.5	90	131	0.00	5.4	137	-72	6.1	135	-89	0.64	12
3.0	90	131	0.00	10.0	138	-72	10.5	135	-89	0.44	12
5.0	90	131	0.11	14.2	138	-72	13.4	135	-88	0.74	12
5.0	90	131	1.00	14.2	139	-71					

Tabelle 4-2: Vergleich der Mössbauer-Ergebnisse bei 4.2 K für das eff. Feld im FeKS mit der Ligandenfeldrechnung. ϑ und φ sind jeweils Polarwinkel im Kristallsystem, gemessen in Grad. Es wurde die "experimentelle" Drehmatrix vom EFG- ins Kristallsystem verwendet (Tabelle 4-1). Die (201)-Spektren bei 10 K und 20 K sind nur im Bild 1-6 gezeigt.

Als Startwerte können die Parameter des FeAS (Kap. 3.5) verwendet werden. Eine im Rahmen der o. g. Näherungen noch akzeptable Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment kann mit dem Datensatz

$$E' = 176 \text{ 1/cm}, E'' = 456 \text{ 1/cm}, \Omega = 145^\circ, \Omega' = 36^\circ, \Omega'' = 134^\circ, \\ \lambda = -82 \text{ 1/cm}, h_L = -45.5 \text{ T und } h_C = 29.3 \text{ T}$$

erzielt werden. Eine Angabe von statistischen Fehlern an diesen Parametern erscheint wegen der systematischen Abweichungen durch die Näherung nicht sinnvoll. Die Qualität der Anpassung kann in Bild 4-2 und in den Tabellen 4-1 und 4-2 abgelesen werden. Nach dem Ligandenfeldmodell haben die 5 tiefsten elektronischen Zustände des Fe^{2+} -Ions die Energien

$$0 \text{ 1/cm}, 5.0 \text{ 1/cm}, 29.5 \text{ 1/cm}, 91.0 \text{ 1/cm und } 98.0 \text{ 1/cm}.$$

Das Ligandenfeldmodell ist also insbesondere in der Lage, die beim FeKS, verglichen mit dem FeAS, etwa dreimal so großen Werte von H_{eff} mit einer nur mäßigen Änderung der Parameter des FeAS

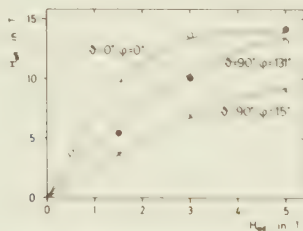


Bild 4-2: Betrag des effektiven Hyperfeinfeldes als Funktion des äußeren Magnetfeldes für das FeKS bei 4.2 K. Die unterschiedlichen Richtungen des äußeren Feldes sind durch Polarwinkel (θ ; ϕ) im Kristallsystem angegeben. Die Fitkurve zeigt das Ergebnis der Ligandenfeldrechnung (Kap. 4.2).

zu beschreiben. Dies betrifft aber auch die Hyperfeinparameter h_L und h_C . Mit den FeAS-Werten von h_L und h_C konnte die magnetische Aufspaltung der Mössbauerspektren des FeKS nicht erklärt werden.

4.3 Die Relaxationsspektren

Der Einfluß der zeitabhängigen Hyperfeinwechselwirkung in den Mössbauerspektren des FeKS wird durch ein stochastisches Modell nach /Blume68/ beschrieben. Der Hamiltonian für den Kern wird angesetzt als

$$H = H_Q + \vec{H}_{\text{eff}}(t) \cdot \vec{\mu} . \quad (4:1)$$

dabei ist H_Q der zeitunabhängige Hamiltonian der elektrischen Quadrupolwechselwirkung und $\vec{\mu}$ das magnetische Moment des Kerns. Die Zeitabhängigkeit von $\vec{H}_{\text{eff}}$ besteht darin, daß es statistisch zwischen mehreren diskreten Werten $\vec{H}_{\text{eff},i}$ ($i = 1, 2, \dots$) hin und her springen kann. Jeder Zustand der Elektronenhülle erzeugt ein $\vec{H}_{\text{eff},i}$. Beim Fe^{2+} -Ion im FeKS kann man sich auf die tiefsten beiden Niveaus beschränken, da alle höheren bei den verwendeten Temperaturen nicht nennenswert besetzt sind. Der o. g. Ansatz erklärt automatisch, daß die Relaxationserscheinungen in den Mössbauerspektren für $H_{\text{ext}} \rightarrow 0$ verschwinden.

Der in H_Q einzusetzende EFG-Tensor und $\vec{H}_{\text{eff},1}$ werden der Hyperfeinauswertung (Kap. 4.1) entnommen. Das Ligandenfeldmodell (Kap. 4.2) liefert die $\vec{H}_{\text{eff},2}$ für den angeregten Zustand. Als Beispiel seien für jede Kristallrichtung die Werte für das Spektrum bei 4,2 K mit der größten Linienverbreiterung in Tabelle 4-3 angegeben. Es wurde ein ggü. Kap. 4.2 leicht veränderter Datensatz verwendet, der die $\vec{H}_{\text{eff}}$ -Werte besser erklärt auf Kosten der EFG-Daten: $E' = 170$ 1/cm, $E'' = 528$ 1/cm, $\Omega = 150^\circ$, $\Omega' = 43^\circ$,

äußeres Feld			effektives Feld		
T	ϑ	φ	T	H	$-H$
1.5	0	0	15.1	69	-47
3.0	90	15	11.8	64	-54
3.0	90	131	14.9	64	-38

Tabelle 4-3: Im Ligandenfeldmodell für das FeKS berechnete Werte für das eff. Feld des 1. angeregten Zustands. ϑ und φ sind Polarwinkel im EFG-System.

$$\Omega'' = 129^\circ, \lambda = -84 \text{ 1/cm}, h_L = -45.6 \text{ T und } h_C = 29.3 \text{ T}$$

In der Theorie von Blume /Blume 68/ wird die Zeitabhängigkeit durch eine Matrix W beschrieben (hier 2 x 2, wegen der 2 Zustände), deren Nebendiagonalelemente w_{ij} die Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeit für den Sprung vom Zustand i in den Zustand j enthalten. Wegen der Besetzungswahrscheinlichkeit im thermischen Gleichgewicht muß für das 2-Zustands-System gelten:

$$w_{12}/w_{21} = \exp((E_1 - E_2)/kT) . \quad (4:2)$$

Dabei ist E_1 die Energie des Grundzustands, E_2 die des angeregten Zustands, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Es genügt also eine Zahl, um die Zeitabhängigkeit zu beschreiben.

Die so berechneten Spektren für die $(\bar{2}01)$ -Fläche bei 4.2 und 10 K sind als Funktion der "Lebensdauer" $\tau = 1/w_{12}$ des Grundzustands in Bild 4-3 dargestellt. Sie sind mit den Meßergebnissen in Bild 1-6 zu vergleichen. Es ist dabei insbesondere das Verhalten der Linienbreiten zu beachten. Eine exakte Übereinstimmung der Linienlagen und -intensitäten ist wegen der nur näherungsweise bestimmten effektiven Magnetfelder nicht zu erwarten. Für die anderen Kristallrichtungen erhält man qualitativ ähnli-

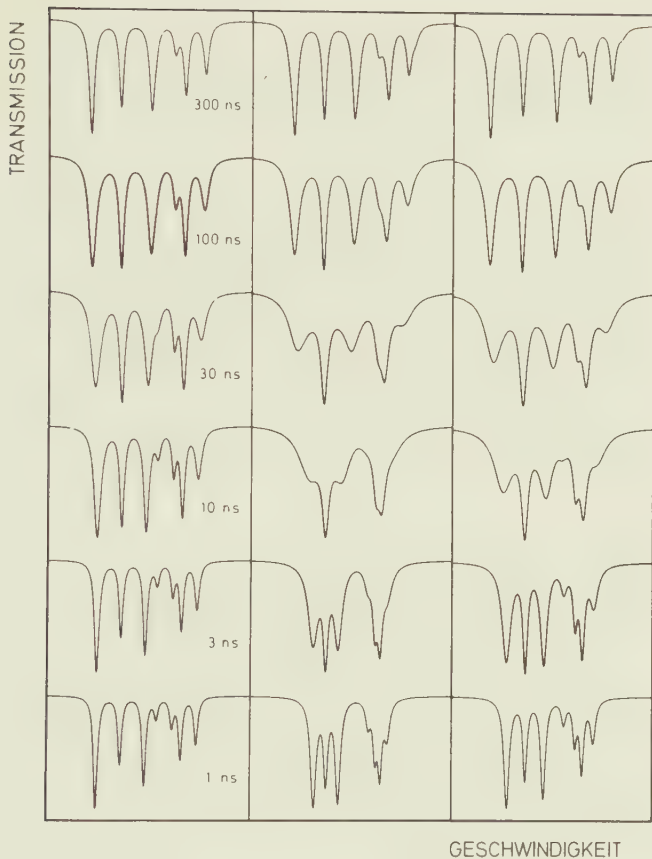


Bild 4-3: Mössbauerspektren von FeKS-Einkristallen, berechnet nach dem in Kap. 4 erläuterten Modell. Die Feld- und γ -Richtung ist in allen Fällen $\theta = 90^\circ$ und $\varphi = 131^\circ$. θ und φ sind Polarwinkel im Kristallsystem. In den Spalten sind das äuß. Feld und die Temperatur jeweils gleich (links: 3 T, 4.2 K; mitte: 3 T, 10 K; rechts: 5 T, 10 K). In den Zeilen ist die Relaxationszeit τ (siehe Text) jeweils gleich. Die Geschwindigkeitsskala ist jeweils ± 5 mm/s.

che Ergebnisse.

In allen Fällen kann eine Zeit τ gefunden werden, bei der alle wesentlichen Charakteristika der gemessenen Spektren richtig wiedergegeben werden (vgl. Eigenschaften ii. bis iv. am Anfang dieses Kapitels). So werden die Linienbreiten bis auf etwa 10 % reproduziert. Die Linie links außen verbreitert immer am stärksten. Auch die 4., 5. und 8. Linie (Zählung von links nach rechts) sind jeweils überdurchschnittlich stark verbreitert. Die Spektren bei 10 K zeigen eine wesentlich stärkere Abhängigkeit von der Relaxation als die bei 4.2 K. Bei 10 K sind die gemessenen Spektren dem Grenzfall schneller Relaxation schon recht nahe. Insgesamt darf festgestellt werden, daß die am Anfang dieses Kapitels entwickelte Vorstellung von den Ursachen der Form der Mössbauerspektren des FeKS durch die Rechnung bestätigt worden ist.

Die aus Bild 4-3 abschätzbaren Relaxationsraten steigen nur langsam mit der Temperatur T an. Auch bei 20 K wird noch eine deutliche Linienverbreiterung (bis 0.4 mm/s) beobachtet. Dies bedeutet, daß selbst bei dieser Temperatur der Grenzfall schneller Relaxation noch nicht ganz erfüllt ist. Diese geringe Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate favorisiert unter den verschiedenen Arten der Spin-Gitter-Relaxation den direkten Prozeß als dominierenden Relaxationsmechanismus /SriBhIT/Bhargav/. Spin-Spin-Relaxation ist bei high-spin Fe-II-Verbindungen gewöhnlich ohne Einfluß. Es sind jedoch einige wenige Ausnahmen bekannt /PricVar/SrivasM/.

Schlußbemerkungen

Die Mischwinkel Ω ergeben für das FeAS (Kap. 3.5) die Linearkombination

$$-0.489 |yz\rangle + 0.432 |xz\rangle + 0.757 |xy\rangle$$

für die Wellenfunktion des Bahngrundzustands. Die Koordinaten beziehen sich auf das Ligandensystem (Kap. 1.1). Die zugehörige Elektronendichteverteilung hat die Form einer abgeplatteten Zigarre, die fast genau in die Mitte eines Ligandendreiecks zeigt (Polarkoordinaten $\vartheta = 60^\circ$ und $\varphi = 134^\circ$ im Ligandensystem). Dieses Verhalten ähnelt der Situation bei rein trigonaler Symmetrie des Ligandenfeldes. Unter diesen Umständen würde die, dann rotationssymmetrische, Zigarre genau in die Mitte des Ligandendreiecks zeigen ($\vartheta = 54.7^\circ$, $\varphi = 135^\circ$).

Eine Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Spinhamiltonian-Modells auf den elektronischen Grundzustand des Fe^{2+} -Ions im FeAS ist, daß die Spinbahnkopplung klein gegen die Ligandenfeldaufspaltung ist. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit ist jedoch E'/λ nur 2.5 (Kap. 3.5). Die Voraussetzung ist also nur sehr schlecht erfüllt. Daher ist die Spinhamiltonian-Beschreibung für das FeAS /DoerDip/GillIve/ nur eine schlechte Näherung.

Merrithew und Guerrera /Merri74/ analysieren die Temperaturabhängigkeit von ΔE_Q und finden $\lambda = 50$ 1/cm für das FeAS. Mit ihren Daten erhält man in der Tat einen guten Fit an die ΔE_Q -Daten. Für die Grundzustandsaufspaltung ergibt sich allerdings 2.3 1/cm (statt 6.4 1/cm). Damit gerät man in groben Widerspruch z. B. zu den kalorimetrischen Messungen /HillSmi/ von 1953. Dies ist ein Beispiel dafür, wie vieldeutig eine Ligandenfeldanalyse bei der Verwendung unzureichender experimenteller Daten sein kann.

Auch der Informationsgehalt von Mössbauerspektren polykristalliner Proben im Magnetfeld sollte nicht überschätzt werden. In /DoerLeu/ wird das Ligandenfeld durch "Normalkoordinaten" beschrieben und vermutet, daß für viele Eisen-II-Hexaquo-Komplexe die Koordinaten u und v verschwinden. In der Tat lassen sich auch die Pulverdaten von FeAS mit $u = v = 0$ erklären. Bei der Analyse der Einkristallmessungen stellt sich jedoch heraus, daß beide Normalkoordinaten signifikant von 0 verschieden sind.

Das Ligandenfeld des Fe^{2+} -Ions im FeAS hat also eine sehr niedrige Symmetrie. Es soll nun überprüft werden, ob diese höher als C_1 ist. Als nächsthöhere Symmetriegruppe kommt nur C_2 in Frage. Den Daten am nächsten kommt man mit einer C_2 -Achse, die zwischen $O(7)$ und $\bar{O}(8)$ zeigt /MontCha/. Dann müßte aber für die Mischwinkel gelten:

$$\Omega = 135^\circ, \Omega' = \text{beliebig und } \Omega'' = 180^\circ.$$

Diese Werte können aber für das FeAS ausgeschlossen werden (Kap. 3.5).

In /SpieDN/ wird die Hypothese aufgestellt, daß der Eisen-II-Hexaquo-Komplex "innere" Eigenschaften hat, die vom speziellen Kristallgitter unabhängig sind. Daher wurde das Eisenfluosilikat (FeFS) in den Ligandenfeldfit für das FeAS eingeschlossen. Dabei wurden die Parameter λ , h_L und h_C für beide Substanzen gemeinsam verwendet, während alle übrigen Parameter materialabhängig sein durften. Für das FeFS wurden FIR- /ChamSie/RubiFet/ und EFG-Daten /SpieDN/ und das Pulvermössbauerspektrum bei 3 T angepaßt. Tatsächlich ist ein zufriedenstellender Fit möglich /DoerLeu/. Dabei muß allerdings die $h_L - h_C$ Korrelation beim FeAS bis zum "Anschlag" ausgenutzt werden.

Die Kopplungskonstanten für das FeKS (Kap. 4.2) passen jedoch nicht zu obigem "gemeinsamen Datensatz für Eisen-II-Hexaquo-

Komplexe". Die Ligandenfeldanalyse ist für das FeKS zwar nur genähert ausgeführt worden, aber da wegen der EFG-Daten beim FeKS ähnliche Energieaufspaltungen und Wellenfunktionen wie beim FeAS zu erwarten sind (siehe Argumentation am Anfang des 4. Kapitels), wäre es sehr überraschend, wenn die beim FeKS um 10 T größere magnetische Aufspaltung der Mössbauerspektren ohne Änderung der Kopplungskonstanten erklärt werden könnte. Daher sollte das Konzept, den "gemeinsamen Datensatz" auf andere Verbindungen zu übertragen, neu überdacht werden.

Gerade im Vergleich FeAS-FeKS zeigt sich die Empfindlichkeit der Analyse der Hyperfeinwechselwirkungen mit Hilfe der magnetisch gestörten Mössbauerspektren. Beide Substanzen haben die gleiche Kristallstruktur; es ist lediglich ein NH_4 -Molekül gegen ein K-Atom ausgetauscht. Dies ist für das Eisen-Ion eine Änderung in der 3. oder 4. Koordinationsphäre. Dennoch sind die magnetischen Hyperfeinfelder um einen Faktor 3 verschieden.

Normalerweise wird langsame Relaxation bei Eisen-II-Verbindungen dann beobachtet, wenn der elektronische Grundzustand ein Dublett oder ein Pseudo-Dublett mit sehr geringer Aufspaltung bildet /PricVar/. Beim FeKS beträgt die Grundzustandsaufspaltung mehrere $1/\text{cm}$ und ist damit größer als die Temperatur- und magnetische Energie. Diese Situation kann daher wohl nicht mehr als "Pseudo-Dublett" bezeichnet werden. Beim FeKS findet also langsame Relaxation in einer bisher dafür als "untypisch" angesehenen Ligandenfeldsituation statt. Ein ähnlicher Fall ist dem Autor nur bei einer biologischen Modellsubstanz /BosoLaR/ bekannt.

Die Relaxationsspektren des FeKS eröffnen daher viele Möglichkeiten für interessante Studien. Zunächst sollte ein Konzept entwickelt werden, um das Ligandenfeld und das Relaxationsverhalten mit erträglichem numerischen Aufwand exakt zu bestimmen. Damit wäre das FeKS ein experimentell bequem handhabbares Testobjekt für die quantitative Überprüfung von Relaxationsmodellen.

Die isomorphe Reihe der Tutton-Salze enthält noch viele weitere Eisenverbindungen und fast unbegrenzte Möglichkeiten, Mischkristalle zu bilden. Vielleicht ergibt sich dadurch die Möglichkeit, Kristallfeldaufspaltungen, Hyperfeinfelder und Relaxationsraten "nach Wunsch" einzustellen.

Literaturverzeichnis

- /AbraBle/ A. Abragam and B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Eds. W. Marshall and D. H. Wilkingsson, Clarendon Press, Oxford, 1970
- /Amersh/ The Radiochemical Centre Amersham, Technical Bulletin 78/3
- /BeanPer/ B. L. Bean and S. Perkowitz in "Infrared and Millimeter Waves", Vol. 2, Academic Press, New York, 1979
- /Bhargav/ S. C. Bhargava in /ThosIye/, Kap. 12
- /Blaney/ T. G. Blaney in "Infrared and Millimeter Waves", Vol. 3, Academic Press, New York, 1979
- /Bleaney/ B. Bleaney in "Hyperfine Interactions", Eds. A. J. Freeman and R. B. Frankel, Academic Press, New York, 1967
- /Blume68/ M. Blume, Phys. Rev. 174 (1968) 351
- /BlumKis/ M. Blume and O. C. Kistner, Phys. Rev. 171 (1968) 417
- /BlumWat/ M. Blume and R. E. Watson, Proc. Roy. Soc. A271 (1962) 565
- /BosoLaR/ B. Boso, G. Lang and C. A. Reed, J. Chem. Phys 78 (1983) 2561
- /ChamSie/ P. M. Champion and A. J. Sievers, J. Chem. Phys 66 (1977) 1819
- /Chantry/ G. W. Chantry in "Submillimetre Spectroscopy", Academic Press, London and New York, 1971, Kap. 3
- /Dattagu/ S. Dattagupta in /ThosIye/, Kap. 11
- /DaviDis/ B. W. Davis, Dissertation, Heriot-Watt-University, Edinburgh, 1981
- /DoerDip/ R. Doerfler, Diplomarbeit, Erlangen, 1980
- /DoerLeu/ R. Doerfler, O. Leupold, D. L. Nagy, G. Ritter, H. Spiering and R. Zimmermann, Hyp. Int. 15/16 (1983)831
- /Doer84/ R. Doerfler, Hyp. Int., im Druck
- /Fano57/ U. Fano, Rev. Mod. Phys. 29 (1957) 74

- /FreeWat/ A. J. Freeman and R. E. Watson, Pys. Rev. 131 (1963) 2566
- /GillIve/ J. C. Gill and P.A. Ivey, J. Phys. C 7 (1974) 1536
- /GrubDip/ W. Gruber, Diplomarbeit, Erlangen, 1983
- /Hellweg/ K. H. Hellwege, "Einführung in die Festkörperphysik", Springer, Berlin, 1976, Kap. 9
- /HillSmi/ R. W. Hill and P.L. Smith, Proc. Phys. Soc. A66 (1953) 228
- /Ingalls/ R. Ingalls, Phys. Rev. 133 (1964) A787
- /Ingal68/ R. Ingalls, K. Ono and L. Chandler, Phys. Rev. 172 (1968) 295
- /Ingal69/ R. Ingalls, Phys Rev. 188 (1969) 1045
- /Jain77/ V. K. Jain, Z. Naturforsch. 32a (1977) 1364
- /Kimmit/ M. F. Kimmit, "Far-Infrared Techniques", Pion Ltd., London, 1970
- /Martin/ "Spectroscopic Techniques for Far-Infrared, Submillimetre and Millimetre Waves", Ed. D. H. Martin, North Holland, Amsterdam, 1967
- /Merri74/ P. B. Merrithew and J. J. Guerrero, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10 (1974) 1017
- /MontCha/ H. Montgomery, R. V. Chastain, J. Natt, A. Witkovska and E. Lingafelter, Acta Cryst. 22 (1967) 775
- /NoziKap/ A. J. Nozik and M. Kaplan, Phys. Rev. 159 (1967) 273
- /OhtsuAK/ T. Ohtsuka, H. Abe and E. Kanda, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. 9A (1957) 476
- /OxtonKn/ I. Oxton and O. Knop, J. Molecular Struct. 49 (1978) 309
- /PricVar/ D. C. Price and F. Varret in /ThorIye/, Kap. 6
- /PutleyM/ E. H. Putley and D. H. Martin in /Martin/, Kap. 4
- /PutleyS/ E. H. Putley in "Semiconductors and Semimetals", Eds. R. K. Willardson and A. C. Beer, Vol. 12, Academic Press, New York, 1977
- /RayChaP/ D. Ray, K. Chandra and S. Puri, J. Phys. Soc. Jpn. 24 (1968) 35
- /Rich64/ P. L. Richards, J. Opt. Soc. Amer. 54 (1964) 1474

- /Rich67/ P. L. Richards in /Martin/, Kap. 2
- /RöckZul/ G. Röck, Zulassungsarbeit, Erlangen, 1981
- /RubiFet/ R. S. Rubins and H. R. Fetterman, J. Chem. Phys. 71 (1979) 5163
- /SpieDN/ H. Spiering, I. Deszi and D. L. Nagy, J. Phys. Coll. 37 (1976) C6-571
- /SriBhIT/ J. K. Srivastava, S. C. Bhargava, P. K. Iyengar and B. V. Thosar in /ThosIye/, Kap. 1
- /SrivasM/ K. K. P. Srivastava and S. N. Mishra, phys. stat. sol. (b) 113 (1974) 1017
- /SvarOtn/ I. Svare and K. Otnes, Physica 120B (1983) 159
- /ThosIye/ "Advances in Mössbauer Spectroscopy", Eds. B. V. Thosar and P. K. Iyengar, Elsevier, Amsterdam, 1983
- /Trees51/ R. E. Trees, Phys. Rev. 82 (1951) 683
- /Tutt14/ A. E. H. Tutton, Z. Krist. Min. 52 (1914) 433
- /Tutt23/ A. E. H. Tutton, Z. Krist. Festband P. v. Groth 58 (1923) 40
- /WatBlum/ R. E. Watson and M. Blume, Phys. Rev. 139 (1965) A1209
- /WatFree/ R. E. Watson and A. J. Freeman, Phys. Rev. 123 (1961) 2027
- /ZimDoer/ R. Zimmermann and R. Doerfler, Hyp. Int. 12 (1982) 79
- /ZimmDis/ R. Zimmermann, Dissertation, Erlangen, 1973
- /Zimm75/ R. Zimmermann and H. Spiering, phys. stat. sol. 67 (1975) 487
- /Zimm83/ R. Zimmermann in /ThosIye/, Kap. 5

Herrn Prof. H. Wegener danke ich für die Möglichkeit unabhängiger wissenschaftlicher Arbeit an seinem Institut.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. G. Ritter für das angenehme Arbeitsklima in seiner Gruppe und seine stete Unterstützung, insbesondere bei der Durchführung der Mössbauerexperimente.

Mit den Herren Dr. D. L. Nagy, Dr. H. Vogel und Dr. R. Zimmermann habe ich viele fruchtbare Gespräche geführt. Ich danke ihnen auch für die Überlassung von wichtigen Computer-Programmen.

Herr Dipl.-Phys. W. Gruber hat mir neben seinen Erfahrungen mit dem FeKS auch mehrere Mössbauer-Proben zur Verfügung gestellt.

Herr Dipl.-Phys. O. Leupold hat mir insbesondere durch die Berechnung einiger Pulver-Mössbauerspektren geholfen.

Mit den übrigen Mitgliedern der Erlanger Mössbauergruppe, Herrn Dr. D. Seyboth, Dr. U. Volland, Dipl.-Phys. J. Waigel und Dr. N. Zeman hatte ich eine gute Zusammenarbeit.

Herr Gast von der Fa. Bruker, Karlsruhe, hat die FIR Fourier-Transform-Spektren im Rahmen einer Vorführung des Gerätes gemessen.

Die Herren Dr. B. W. Davis, Dr. A. Vass und G. R. Allan aus der Gruppe von Prof. C. R. Pidgeon an der Heroit-Watt-University in Edinburgh haben mit großem Einsatz all die FIR-Linien aus ihrer Apparatur herausgeholt, die für das Gelingen der FIR ESR-Messungen erforderlich waren.

Allen Genannten gilt mein aufrichtiger Dank.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat das Forschungsvorhaben, zu dem diese Arbeit ein Beitrag ist, mit Personal- und Sachmitteln gefördert.

Lebenslauf

Reiner Doerfler

Geboren am	7. 7. 1954
in	Nürnberg
Eltern	Ferdinand Doerfler, Dipl.-Ing. Architekt Hildegard Doerfler, geb. Bremer
Familienstand	Verheiratet seit dem 11. 9. 1981 mit Katja Doerfler, geb. Oelschlegel
Schulbildung	1960 - 1964 Volksschule in Nürnberg 1964 - 1973 Hans-Sachs-Gymnasium, Nürnberg Reifeprüfung im Juni 1973
Wehrdienst	Juli 1973 bis September 1974
Studium	Studium der Physik an der Friedrich-Alexan- der Universität Erlangen-Nürnberg von Okto- ber 1974 bis Februar 1981. Abschluß mit der Diplomprüfung im Februar 1981.
Berufstätigkeit	Seit März 1981 wissenschaftlicher Mitarbei- ter am Physikalischen Institut der Fried- rich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg

